

**Die Erzeugung kleiner Molekülen
in ausgewählten Zuständen
mit der Methode
der resonanzverstärkten
Mehrphotonenionisation**

Stefan Ernst Opitz

Disbui. München

1988



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Die Erzeugung kleiner Molekülionen
in ausgewählten Zuständen mit der
Methode der resonanzverstärkten
Mehrphotonenionisation

Dissertation
der
Fakultät für Physik der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Stefan Ernst Opitz
aus Heidenheim/Brenz

München, den 26. Juli 1988

1. Gutachter: Prof. Dr. K. L. Kompa

2. Gutachter: Prof. Dr. H. Walther

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Dezember 1988

Zusammenfassung

Chemische Vorgänge in hohen Atmosphärenschichten, beispielsweise auch der Abbau gasförmiger Schadstoffe, beruhen weitgehend auf Wechselwirkungen zwischen geladenen Ionen und neutralen Molekülen. In einer Zeit lebhafter Diskussionen darüber, ob die Grenze der Belastbarkeit der Umwelt, also auch der Atmosphäre, nicht bereits erreicht sei, muß es als überaus unbefriedigend empfunden werden, nicht von gesicherten Kenntnissen über den Ablauf solcher Prozesse ausgehen zu können.

In Verfolgung des langfristigen Vorhabens, Geschwindigkeitsraten von Reaktionen zwischen einzelnen Ionen und Molekülen unter wohldefinierten und bekannten Anfangsbedingungen zu messen, wurde eine Ionenstrahlapparatur konzipiert und aufgebaut. In ihr soll es möglich sein, ausreichende Dichten positiv geladener Moleküle bei sehr tiefen Temperaturen zu präparieren, um sie anschließend mit einstellbarer kinetischer Energie auf einen Reaktionspartner treffen zu lassen.

Die Darstellung der Ionen in ausgewählten Zuständen der Schwingung und der Rotation gelingt mit Hilfe der resonanzverstärkten Vielphotonenanregung. Bei diesem Mechanismus, der erst bei sehr hohen Lichtintensitäten einsetzt, wird die zur Ionisation notwendige Energie als Summe mehr oder weniger vieler Einzelschritte aufgebracht. Die Anregung verläuft immer dann besonders effektiv, wenn es gelingt, den anregenden Laser auf Absorptionen realer Energieniveaus unterhalb des Ionisationskontinuums abzustimmen.

Als Modellmolekül dient N_2 , dessen Spektroskopie durch eine große Zahl von Veröffentlichungen bestens belegt ist. Stickstoff kann unter Ausnutzung eines Zweiphotonenübergangs zum Zwischenzustand $a^1\Pi_g$ ionisiert werden und befindet sich dann im Schwingungsniveau $v = 0$ des elektronischen Grundzustandes. Die Rotationsbesetzung ist durch eine starke Bevorzugung des Niveaus, das in der Zwischenresonanz präpariert wurde, charakterisiert. Ein solches Verzweungsverhältnis, in theoretischen Arbeiten als „low angular momentum transfer propensity rule“ postuliert, wurde bislang lediglich bei den Molekülen CO und NO beobachtet. Das Ausmaß der Besetzung einzelner Rotationszustände konnte mit der Methode der

laserinduzierten Fluoreszenz nachgewiesen werden. Die entsprechenden Messungen stellen die erste Demonstration dieser Nachweisttechnik an isolierten Molekülen in einem Düsenstrahl dar.

Die Tatsache, daß es möglich ist, mittels resonanzverstärkter Einfarbenanregung Ionen in bestimmten Rotationszuständen des elektronischen Grundzustandes zu präparieren, stellt eine Zufälligkeit dar, die dem Stickstoff zu eigen ist. Der Zufall besteht darin, daß ein drittes Photon der Wellenlänge, mit der der Resonanzzustand bevölkert wird, gerade die Energiedifferenz zwischen diesem und dem genannten ionischen Niveau zuführt.

Ein flexibleres Anregungsschema von uneingeschränkter Anwendbarkeit sieht zwei Zwischenzustände vor, und zwar als oberen ein Rydbergniveau, das zu dem ionischen Zustand konvergiert, der präpariert werden soll. Wiederum am Beispiel des Stickstoffs konnte mit dieser Zweifarben-Doppelresonanzionisation die Darstellung geladener Teilchen in ausgewählten Schwingungszuständen des elektronischen Grundzustandes demonstriert werden.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1 Motivation	1
1.2 Ziel der Arbeit	6
2. Methoden zur Erzeugung von Molekülonen in definierten Zuständen	8
2.1 Ionisation durch Stöße mit Teilchen	9
2.2 Ionisation durch optische Anregung	10
2.2.1 Einphotonenionisation	10
2.2.2 Mehrphotonenionisation	16
3. Methoden zur Untersuchung der Zustandsbesetzung von Molekülonen nach der Photoionisation	23
3.1 Photoelektronenspektroskopie	23
3.1.1 Sphärische Energieanalysatoren	24
3.1.2 Flugzeitspektrometer	25
3.2 Laserinduzierte Fluoreszenz (LIF)	27
4. Experimenteller Aufbau	29
4.1 Aufbau der Apparatur	29
4.2 Überschallmolekularstrahl	42
4.2.1 Kontinuierliche Düsenstrahlen	42
4.2.2 Gepulste Düsenstrahlen	48
4.2.3 Aufbau der gepulsten Strahlquelle	49
4.2.4 Charakterisierung des Molekularstrahls	50

4.3 Lasersystem	54
4.4 Datenerfassung und Datenauswertung	58
5. Experimentelle Ergebnisse	66
5.1 Zustandsselektive Einfarbenionisation	66
5.2 Zustandsselektive Zweifarbenionisation	72
5.2.1 Präparation von Stickstoffionen im Schwingungsgrundzustand	73
5.2.2 Präparation von Stickstoffionen im ersten angeregten Schwingungszustand	80
5.2.3 Anmerkung	84
5.3 Messung der Zustandsbesetzung des Stickstoffs	85
6. Ausblick	97
A. Anhang	99
A.1 Zur Spektroskopie des Stickstoffmoleküls und seines Ions	99
A.1.1 Der Zweiphotonenübergang $N_2 \text{ a } ^1\Pi_g(v) \leftarrow X \text{ } ^1\Sigma_g^+(v=0)$	101
A.1.2 Die Rydbergzustände $c_3(v)$, $c'_4(v)$	106
A.1.3 Das erste negative System des Stickstoffs $N_2^+ \text{ B}^2\Sigma_u(v) \leftarrow X^2\Sigma_g^+(v=0)$	107
A.2 Rechnungen mit dem Ionenoptikprogramm SIMION	110
Literaturverzeichnis	112

1. Einleitung

1.1. MOTIVATION

Einfach positiv geladene Molekülionen konnten, ebenso wie eine ganze Reihe neutraler Moleküle, in den Atmosphären von Planeten, in Kometenschweifen und in interstellaren Wolken nachgewiesen werden¹⁻⁴.

Trotz zum Teil extremer Bedingungen wie niedriger Temperaturen und niedriger Teilchendichten finden im interstellaren Medium chemische Prozesse statt. In den dichten interstellaren Wolken findet man Teilchendichten zwischen 10^3 und 10^6 Teilchen/cm³. Die Temperaturen sind sehr niedrig: sie liegen bei etwa 20 K. Mit Hilfe radioastronomischer Methoden hat man über 50 verschiedene zum Teil mehratomige Moleküle und sieben verschiedene Molekülionen nachgewiesen⁵. Nach Smith⁵ finden dort komplexe chemische Vorgänge statt. Zwei Reaktionstypen tragen hauptsächlich zur Bildung interstellarer Moleküle bei⁵: Gasphasenreaktionen und katalytische Umsetzung auf Staubkörnern. Unter den Gasprozessen dominieren die Reaktionen positiver Ionen mit neutralen Molekülen, da diese, verglichen mit Umsetzungen zwischen neutralen Molekülen, bei niedrigen Temperaturen hohe Reaktionsraten aufweisen.

In Kometenschweifen hat man ebenfalls Moleküle und Molekülionen nachgewiesen. 1985 fand man mit der ICE-Sonde im Schweif des Kometen Giacobini-Zinner die Ionen H_3O^+ , H_2O^+ , OH^+ , C_2^+ , HCO^+ , CO^+ ⁶. Im März 1986 wurde der Halleysche Komet mit der Giotto-Sonde und fünf weiteren Satelliten untersucht. In seinem Schweif fand man nach einer vorläufigen Analyse der Daten die Ionen H_3O^+ , H_2O^+ , CO^+ ⁷ und die Moleküle H_2O , CO , CO_2 , CH_4 , NH_3 , HCN , N_2 , CS_2 sowie weitere Kohlenstoff-, Stickstoff- und Schwefelverbindungen⁷. In Kometenschweifen finden daher ebenfalls eine Vielzahl chemischer Prozesse in der Gasphase statt.

Zur Entwicklung von Modellen, die die chemischen Vorgänge in den Atmosphären von Planeten, in Kometenschweifen und im interstellaren Medium be-

schreiben, werden Daten über die Kinetik von Ionen-Molekülreaktionen benötigt. Einen nahezu vollständigen Überblick über die mit unterschiedlichen experimentellen Methoden ermittelten Reaktionsraten findet man in einem Übersichtsartikel von Anicich und Huntress⁸. Über die Messung der Reaktionsraten bei niedrigen Temperaturen gibt es nur wenige Arbeiten⁸, da sich solche Daten nur unter beträchtlichem experimentellem Aufwand erhalten lassen.

Aus dem bisher Geschriebenen wird deutlich, daß Experimente, in denen der Einfluß der inneren Energie des ionischen Reaktanden auf dessen Reaktivität in Ionen-Molekülreaktionen untersucht wird, von besonderem Interesse sind. Grundsätzlich hat man zwei Möglichkeiten, sich Zugang zu entsprechender Information zu verschaffen.

1. Messung der Reaktionsraten von Ionen-Molekülreaktionen bei verschiedenen Temperaturen:

Als eine der experimentellen Methoden, mit der solche Daten gewonnen werden, möchte ich kurz die Methode der SIFT (selected ion drift tube) Experimente beschreiben (Details findet man in einem Übersichtsartikel von Smith und Adams⁹). Die SIFT-Technik basiert darauf, daß ein massenselektierter Ionenstrahl mit geringer kinetischer Energie in einen langsam fließenden Trägergasstrom injiziert wird. Da die Primärionen durch Elektronenstoß erzeugt werden, entstehen sie in einer Vielzahl von Quantenzuständen. Sie werden in Stößen mit dem Trägergas thermalisiert. Auf ihrem Weg zum Detektor passieren die vom Trägergas mitgeführten Ionen Öffnungen in der Wand des Rohres, durch die die neutralen Reaktionspartner zugeführt werden können. Am Ende des Rohres befindet sich ein Quadrupolmassenfilter, mit dem sich entweder der Strom der Primärionen oder der der Produktionen messen läßt. Im Experiment kann man beispielsweise die Zunahme der Anzahl der Produktionen in Abhängigkeit vom Strom der zugeführten neutralen Reaktionspartner messen und daraus auf die Reaktionsrate schließen. Deren Temperaturabhängigkeit läßt sich dadurch ermitteln, daß man das Rohr, in dem die Ionen mit dem Trägergas fließen, erwärmt (bis etwa 600 K) oder abkühlt (bis etwa 80 K) und zusätzlich das Trägergas selbst erwärmt oder vorkühlt. In den bisher durchgeführten Experimenten wurde die Zu-

standsbesetzung der Primärionen nicht direkt gemessen.

Noch niedrigere Temperaturen (bis etwa 8 K) lassen sich in Windtunnelexperimenten erreichen¹⁰.

2. Messung der Wirkungsquerschnitte in Abhängigkeit von der Besetzung verschiedener vibronischer Energieniveaus im Ion:

Die zweite Möglichkeit, den Einfluß der inneren Energie der Reaktionspartner auf die Raten von Ionen-Molekülreaktionen zu ermitteln, besteht darin, daß man einen oder beide Reaktionspartner in definierten Quantenzuständen präpariert. In den meisten der in der Literatur beschriebenen Experimente wurden Ionen in verschiedenen Schwingungszuständen eines elektronischen Zustands präpariert, während die Besetzung des neutralen Reaktionspartners unverändert blieb. Gemessen wurde der Wirkungsquerschnitt in Abhängigkeit vom Schwingungszustand des Ions sowie von der relativen kinetischen Energie der Reaktionspartner.

(a) Präparation der Ionen durch Stöße mit Teilchen:

Ferguson und Mitarbeiter bedienten sich einer SIFT Apparatur ähnlich der bereits beschriebenen zur zustandsselektiven Untersuchung von Ionen-Molekülreaktionen¹¹. Der Unterschied besteht darin, daß in dem Rohr, in dem das Trägergas mit den thermalisierten Primärionen fließt, ein elektrisches Feld angelegt werden kann, durch das die Ionen relativ zu den Trägergasatomen bzw. -molekülen beschleunigt werden können. Je nach dem angelegten elektrischen Feld und dem verwendeten Trägergas können die Molekülionen durch Stöße mit dem Trägergas in höhere Schwingungsniveaus angeregt werden. Ob höhere Schwingungsniveaus besetzt waren, konnte mit Hilfe verschiedener Ladungsübertragungsreaktionen festgestellt werden. Die neutralen Reaktionspartner wurden dabei so gewählt, daß die Ladungsübertragungsreaktion erst für Molekülionen in höheren Schwingungszuständen exotherm war. Der Nachweis der Primär- bzw. Produktionen erfolgte ähnlich wie in der bereits beschriebenen Apparatur.

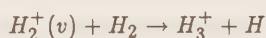
Bowers und Mitarbeiter^{12,13} nutzten zustandsselektive Ladungsübertra-



gungsreaktionen, um Ionen mit unterschiedlicher innerer Energie zu erhalten. Zunächst werden Ionen wie CO_2^+ , Xe^+ , Kr^+ und Ar^+ durch Elektronenstoß gebildet. Mit Hilfe einer Ladungsübertragungsreaktion mit den neutralen Molekülen erhält man das gewünschte Primärion mit einer definierten inneren Energie. Mit einem Tandem-Ionenzyklotronresonanz-Massenspektrometer werden die Produkte nachgewiesen.

(b) Präparation der Ionen durch Einphotonenionisation:

Untersuchungen von Ionen-Molekülreaktionen mit zustandsselektierten Molekülionen wurden zuerst von Chupka und Mitarbeitern durchgeführt¹⁴. In einem Zellexperiment konnten sie die Abhängigkeit des Wirkungsquerschnittes für die Reaktion:



von der Besetzung verschiedener Schwingungsniveaus im H_2^+ -Ion bestimmen. Die Wasserstoffionen wurden mit Hilfe einer Vakuumultraviolettlampe und eines Monochromators über verschiedene Autoionisationsresonanzen (vgl. Kapitel 2.1) präpariert. Bei der Autoionisation von Wasserstoff wird hauptsächlich, aber nicht ausschließlich, der höchste energetisch noch erlaubte Schwingungszustand im Ion besetzt¹⁵. Da es sich um ein Zellexperiment handelte, war die kinetische Energie der Stoßpartner nicht sehr gut definiert.

Dieser Nachteil ließ sich vermeiden, indem dieselbe Reaktion in einer Ionenstrahl-Streugaszellen-^{16,17} bzw. Ionenstrahl-Molekularstrahl-Anordnung¹⁸ untersucht wurde.

Das Problem der gleichzeitigen Bildung von Wasserstoffionen verschiedener Quantenzustände läßt sich mit der Photoion-Photoelektron-Koinzidenztechnik (PIPECO), die von Baer und Mitarbeitern^{19,20} und von Tanaka und Koyano^{21,22} entwickelt wurde, umgehen. Bei dieser Methode werden die zu ionisierenden Moleküle entweder mit Hilfe einer Vakuumultraviolettlampe oder mit Synchrotronstrahlung photoionisiert²³. Die Photoionen werden in Form eines Strahls aus dem Ioni-

sationsvolumen extrahiert und durchlaufen eine gasgefüllte Reaktionskammer. Sowohl die Produktionen als auch die Primärionen, die nicht reagiert haben, werden aus der Reaktionskammer extrahiert und mit einem Quadrupolmassenfilter nachgewiesen. Mit einem zweiten Detektor können die Photoelektronen, die mit einer kinetischen Energie von 0 eV emittiert werden (Schwellelektronen), nachgewiesen werden. Mit Hilfe einer Koinzidenztechnik werden nur solche Ereignisse registriert, bei denen sowohl ein Schwellelektron als auch zeitverzögert ein Primär- bzw. Produktion gemessen werden. Schwellelektronen entstehen dann, wenn die Wellenlänge des einfallenden Lichtes genau mit der Wellenlänge für einen Übergang zu einem vibronischen Energieniveau im Ion zusammenfällt. Mit Hilfe der Koinzidenztechnik werden daher nur solche Ereignisse registriert, bei denen sich die Primärionen in einem definierten vibronischen Zustand befinden.

Eine ganz ähnliche Methode wurde von Govers und Mitarbeitern eingesetzt²⁰.

(c) Herstellung der Ionen durch resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation:

Zare und Mitarbeiter²⁴ nutzten die Methode der resonanzverstärkten Mehrphotonenionisation, um die Primärionen in ausgewählten vibronischen Zuständen zu präparieren. Als Zwischenresonanzen wurden Rydbergzustände gewählt. Dabei macht man sich die große Ähnlichkeit der Potentialkurven von Rydbergzuständen mit denen der ionischen Zustände zunutze, zu denen erstere konvergieren. Die Einphotonenionisation von einem Schwingungsniveau des Rydbergzustandes erfolgt entsprechend dem Franck-Condon Prinzip. Daher dominiert der Übergang in das ionische Niveau mit derselben Schwingungsquantenzahl wie der des resonanten Rydbergzustandes. Stimmt man die Wellenlänge des ionisierenden Lasers auf einen bestimmten Rotationsübergang innerhalb einer Schwingungsbande ab, so lassen sich Ionen in einem definierten Schwingungszustand erhalten. Die in der Ionenquelle auf diese Weise erzeugten Ionen werden extrahiert und zu einem Strahl kollimiert. Die

Ionen werden dann in einem Quadrupolfilter nach ihrer Masse selektiert und mit einer wählbaren kinetischen Energie in eine feldfreie Gaszelle, die den neutralen Reaktionspartner enthält, fokussiert. Die Produktionen werden gesammelt und mit einem weiteren Quadrupolmassenfilter nachgewiesen.

1.2. ZIEL DER ARBEIT

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, verschiedene Möglichkeiten zur Präparation von Molekülionen in ausgewählten Quantenzuständen durch resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation zu untersuchen. Als Modellmolekül wurde Stickstoff gewählt, da dessen Ion eine wichtige Rolle bei den in den höheren Schichten der Atmosphäre (in der Ionosphäre) auftretenden chemischen Vorgängen spielt. Daß die Spektroskopie der Zustände, die als resonante Zwischenniveaus zugänglich sind, gut bekannt ist, macht es als Modellmolekül besonders geeignet.

In zwei erst kürzlich erschienenen Publikationen konnte mit der Methode der laserinduzierten Fluoreszenz am CO^+ -Ion²⁵ und mit der Schwellelektronen-Photoelektronenspektroskopie am NO-Molekül²⁶ gezeigt werden, daß sich mit der Methode der resonanzverstärkten Mehrphotonenionisation CO^+ - und NO^+ -Ionen in wenigen Rotationsniveaus präparieren lassen. Daher lag ein Schwerpunkt der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente darin, zu untersuchen inwieweit sich Stickstoffionen in ausgewählten Rotationszuständen präparieren lassen.

Mit Hilfe der Methode der laserinduzierten Fluoreszenz am Stickstoffmolekülion konnte hier erstmals gezeigt werden, daß sich mit resonanzverstärkter Mehrphotonenionisation ausgewählte Rotationszustände präparieren lassen. Eine vergleichbare Energieauflösung im Nachweis konnte bislang nur in den schon erwähnten Messungen zur laserinduzierten Fluoreszenz am CO^+ -Ion ($0,2\text{ cm}^{-1}$) und der Schwellelektronen-Photoelektronen-Spektroskopie am NO-Molekül ($1,2\text{ cm}^{-1}$) erreicht werden. Da der Abstand benachbarter Rotationsniveaus im Wasserstoffion sehr groß ist, konnte deren Besetzung mit der Methode der Photoelektronenspektroskopie bei einer Auflösung von 20 meV gemessen wer-

den¹⁵.

Weiter wurde zum ersten Mal die Durchführbarkeit eines neuartigen Zweifarbandoppelresonanzschemas demonstriert, mit dem sich Stickstoffionen in ausgewählten Schwingungsniveaus des elektronischen Grundzustandes herstellen lassen.

2. Methoden zur Erzeugung von Molekülionen in definierten Zuständen

Molekülionen lassen sich entweder durch direkte oder durch indirekte Prozesse wie Autoionisation oder Prädissoziation erzeugen, die bei der Wechselwirkung zwischen neutralen Molekülen und „Teilchen“ mit ausreichender Energie wie:

- Photonen
- Elektronen
- Atomen oder Molekülen
- Atomen oder Molekülen in metastabilen Zuständen
- Geladenen Atomen oder Molekülen

auftreten²⁷.

Einen Überblick über verschiedene Ionisationsprozesse findet man in Tab. 1.

Tab. 1: Methoden zur Ionisation von Molekülen

Mechanismus	Prozeß
Photoionisation	$AB + n h \nu \rightarrow AB^+ \quad n = 1, 2, \dots$
Ionisation durch Stöße mit Teilchen	
Ionisation durch Elektronenstoß	$AB + e^- \rightarrow AB^+ + 2e^-$
(Schnelle) Stöße mit neutralen Molekülen	$AB + M(v_1) \rightarrow AB^+ + M(v_2)$
Penning-Ionisation	$AB + M^* \rightarrow AB^+ + M$
Ladungsübertragung	$AB + M^+ \rightarrow AB^+ + M$
Feldionisation	$AB + \vec{E} \rightarrow AB^+$

Die in der vorliegenden Arbeit angestrebte Anwendung der zustandsselektiven Untersuchung von Ionen-Molekülreaktionen läßt nur die Ionisationsmechanismen zu, mit denen sich Ionen in definierten Quantenzuständen herstellen lassen. Prozesse, die auf Stößen mit Teilchen basieren, leisten dies nicht, wie im folgenden

dargelegt wird.

2.1. IONISATION DURCH STÖSSE MIT TEILCHEN

Ionisation durch Elektronenstoß

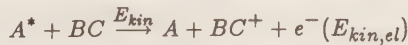
Bei der Ionisation durch Elektronenstoß wird ein Teil der kinetischen Energie und des Drehimpulses der Elektronen auf die Targetmoleküle übertragen. Im allgemeinen werden dabei Ionen in unterschiedlichen rovibronischen Zuständen gebildet.

Als Beispiel sei der in der vorliegenden Arbeit wichtige Fall der Ionisation des Stickstoffmoleküls genannt. Wirkungsquerschnitte für die Besetzung verschiedener vibronischer Energieniveaus bei der Elektronenstoßionisation findet man in einem Bericht des ISAS-Instituts²⁸. Die Besetzung verschiedener Rotationsniveaus wurde beispielsweise von Nagota und Mitarbeitern untersucht²⁹.

Es zeigt sich, daß es mit der Methode der Elektronenstoßionisation nicht möglich ist, Ionen in ausgewählten Quantenzuständen zu erzeugen.

Penning-Ionisation

Unter Penning-Ionisation versteht man die Ionisation von Molekülen, die beim Stoß mit angeregten Atomen auftreten kann, wenn die innere Energie des angeregten Atoms die Ionisierungsenergie des Moleküls übersteigt:



E_{kin} ist die relative kinetische Energie der Reaktionspartner, $E_{kin,el}$ die kinetische Energie des emittierten Elektrons.

Eine Methode, mit der man die Besetzung verschiedener vibronischer Energieniveaus im Ion messen kann, besteht darin, daß man die kinetische Energie des bei

der Penning-Ionisation freigesetzten Elektrons mißt (PIES)³⁰. Das Ergebnis derartiger Experimente ist, daß es auch mit dieser Ionisationsmethode nicht möglich ist, Molekülonen in ausgewählten Quantenzuständen zu erzeugen.

2.2. IONISATION DURCH OPTISCHE ANREGUNG

2.2.1. EINPHOTONENIONISATION

In Tab. 2 sind verschiedene direkte und indirekte Prozesse aufgeführt, die bei der Wechselwirkung von Photonen der Frequenz ν mit einem Molekül zur Bildung von Ionen führen können.

Tab. 2: Prozesse, die bei der Wechselwirkung von Photonen mit einem Molekül zur Bildung von Ionen führen können:

<i>Mechanismus</i>	<i>Prozeß</i>
Direkte Prozesse	
Ionisation	$AB + h\nu \rightarrow AB^+ + e^-$
Dissoziative Ionisation	$AB + h\nu \rightarrow A^+ + B + e^-$
Ionenpaar-Bildung	$AB + h\nu \rightarrow A^+ + B^-$
Indirekte Prozesse	
Autoionisation	$AB + h\nu \rightarrow AB^* \rightarrow AB^+ + e^-$
Prädissoziation	$AB + h\nu \rightarrow AB^+ + e^- \rightarrow A^+ + B$
	$AB + h\nu \rightarrow AB^* \rightarrow A^+ + B + e^-$
	$AB + h\nu \rightarrow AB^* \rightarrow A^+ + B^-$

Da für das Verständnis der vorliegenden Arbeit die der Photoionisation zu-

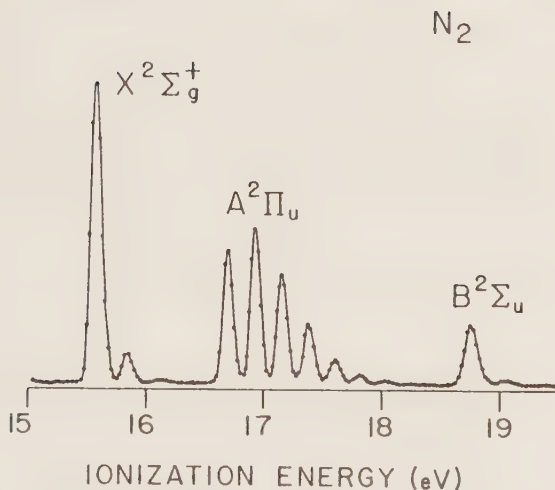


Abb. 2.1: Photoelektronenspektrum von Stickstoff N_2 ; nach Dehmer, Dill und Parr³¹. Die Wellenlänge des Lichtes beträgt 58,5 nm (21,2 eV, He I-Lampe). Die angegebenen Zustände bezeichnen die drei niedrigsten elektronischen Zustände im Stickstoffion.

grundlegenden Mechanismen wichtig sind, möchte ich den Fall der Einphotonenionisation ausführlicher beschreiben.

Direkte Einphotonenionisation

Darunter versteht man den Prozeß:



l und l^+ beschreiben die elektronische Konfiguration des neutralen Moleküls (M) und seines Ions (M^+). v , v^+ bzw. J , J^+ bezeichnen deren Schwingungs- und Rotationsquantenzahlen.

Die Besetzung der vibronischen Zustände des Ions läßt sich mit der Methode der Photoelektronenspektroskopie untersuchen, die ich in Kapitel 3 ausführlicher beschreiben möchte. Als Beispiel ist in Bild 2.1 ein Photoelektronenspektrum für die Photoionisation des Stickstoffmoleküls gezeigt, das aus einer Veröffentlichung von Dehmer und Mitarbeitern stammt³¹. Aufgetragen ist das Photoelektronensignal gegen die Ionisierungsenergie, die aus der im Experiment gemessenen kinetischen Energie der emittierten Photoelektronen berechnet werden kann. Die Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes beträgt 58.5 nm (21.2 eV , He I-Lampe). Ein Ausschnitt aus einem Potentialkurvenschema für das Stickstoffmolekül ist im Anhang abgebildet. Charakteristisch sind:

1. Obwohl die Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes fest ist, werden Stickstoffionen in allen energetisch zugänglichen elektronischen Zuständen ($X^2\Sigma_g^+$, $A^2\Pi_u$ und $B^2\Sigma_u$) gebildet.
2. Statt einer Linie für die Besetzung eines jeden der energetisch erlaubten elektronischen Zustände sieht man eine Bandenstruktur, die durch die Besetzung verschiedener Schwingungsniveaus in jedem der elektronischen Zustände verursacht wird. Die Linienbreite ist durch das Auflösungsvermögen des Photoelektronenspektrometers begrenzt ($\approx 100\text{ meV} \hat{=} 800\text{ cm}^{-1}$). Die Besetzung der Rotationsniveaus (Abstand benachbarter Rotationslinien: $\approx 2\text{ cm}^{-1}$) kann daher nicht aufgelöst werden.

Zu beachten ist, daß das Photoelektronenspektrum durch Mittelung über viele Ionisationsereignisse entsteht. Bei der Ionisation eines einzelnen Moleküls wird ein Ion in einem einzigen Quantenzustand gebildet. Die Intensitäten der Linien geben daher an, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Ion in einem der energetisch erlaubten Zustände entsteht.

Das Verzweigungsverhältnis, mit dem Ionen bei der Photoionisation in bestimmten Quantenzuständen entstehen, ist proportional zur Übergangswahrscheinlichkeit:

$$T = |\langle \Psi | \hat{V} | \Psi^+ \rangle|^2$$

Ψ ist die Wellenfunktion des neutralen Moleküls im Ausgangszustand, Ψ^+ die des Ions in einem der erlaubten Zustände. Der Operator $\hat{V}$ beschreibt die Wechselwirkung zwischen dem Molekül und dem Strahlungsfeld. In der semiklassischen und

in der Dipolnäherung ergibt sich folgender Ausdruck für diesen Operator:

$$\hat{V} = \vec{\mu} \cdot \vec{E}(t)$$

$\vec{E}(t)$ ist der zeitabhängige Vektor der elektrischen Feldstärke des Strahlungsfeldes, $\vec{\mu}$ bezeichnet den Dipolmomentoperator des Moleküls. Dieser hängt ab von der Position $\vec{r}_i$ der Elektronen und der Position $\vec{R}_s$ und Ladung $Z_s e$ der Kerne:

$$\vec{\mu} = -e \sum_i \vec{r}_i + e \sum_s Z_s \vec{R}_s = \vec{\mu}_e + \vec{\mu}_N$$

Einer Beschreibung des Photoionisationsprozesses liegen folgende vereinfachende Näherungen zugrunde³²:

1. Die Born-Oppenheimer Näherung erlaubt die Faktorisierung der Wellenfunktion in einen Anteil, der die Bewegung der Elektronen beschreibt ($\Psi_e(\vec{r})$), und einen solchen, der die Bewegung der Kerne erfßt.
2. Der elektronische Anteil der Wellenfunktionen des neutralen Moleküls und des Ions setzt sich zusammen aus den antisymmetrisierten Produkten von Einelektronenwellenfunktionen.
3. $n - 1$ der insgesamt n Einelektronenwellenfunktionen, aus denen sich die Wellenfunktion des Moleküls und des Ions zusammensetzt, sind im Anfangs- und Endzustand identisch. Diese Näherung vernachlässigt die Relaxation des ionischen Rumpfes der Moleküle während der Ionisation.

Eine weitergehende Behandlung des bergangsdipolmoments ist sehr aufwendig und würde den Rahmen der vorliegenden Arbeit sprengen. Ich möchte daher auf die Literatur verweisen^{33,32} und mich auf einige Anmerkungen beschränken:

1. Auswahlregeln:

Aus Symmetriegründen folgt, daß alle elektrischen Dipolübergänge, die zu einer direkten Einphotonenionisation führen, erlaubt sind^{34,35}.

2. Besetzung der ionischen Zustände:

(a) Besetzung der elektronischen Zustände:

Wesentlich ist hierfür die dritte Näherung, die besagt, daß man die direkte Einphotonenionisation näherungsweise als einen Einelektronenbergang auffassen kann. Die Besetzung der elektronischen

Zustände im Ion kommt in dieser Näherung dadurch zustande, daß bei der Photoionisation ein Elektron aus einem der Orbitale entfernt wird, die im neutralen Molekül besetzt sind.

Diese Näherung ist in der Regel erfüllt, solange die Energie des einestrahlten Photons in der Größenordnung der Ionisierungsenergie liegt. Ist die Energie der Photonen wesentlich größer, dann können zusätzliche Prozesse wie Zweielektronenanregung oder Doppelionisierung auftreten³². Die Einelektronennäherung ist außerdem nur dann erfüllt, wenn sich der Ausgangszustand im neutralen Molekül durch genau eine Molekülkonfiguration beschreiben läßt.

(b) Besetzung der Schwingungsniveaus:

Eine ausführliche Rechnung zeigt, daß unter den angeführten Näherungen der Franck-Condon-Faktor in den Ausdruck für die Übergangswahrscheinlichkeit eingeht³³. Daraus folgt, daß das Verzweigungsverhältnis, mit dem verschiedene Schwingungsniveaus eines elektronischen Zustandes im Ion besetzt werden, näherungsweise proportional zum Franck-Condon-Faktor für den Übergang ist. Das wird in Bild 2.2 schematisch für den Fall des Stickstoffmoleküls gezeigt.

Autoionisation

Unter Autoionisation versteht man folgenden Prozeß:



Dabei ist die Energie des Photons ($h\nu$) größer als die Ionisierungsenergie. M^* ist ein Molekül in einem Energieniveau oberhalb der Ionisationsgrenze.

Autoionisation ist ein indirekter Prozeß, der in zwei aufeinanderfolgenden Teilschritten abläuft:

1. Zunächst erfolgt ein resonanter Einphotonendipolübergang zum angeregten Zustand. Dabei gelten die Auswahlregeln für elektronische Übergänge in Molekülen.

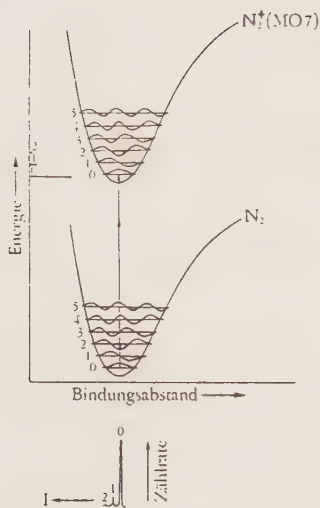


Abb. 2.2: Schematische Darstellung des Franck-Condon-Prinzips bei der Photoionisation des N_2 -Moleküls; nach Knöpfel, Olbricht und Schweig³⁶. Gezeigt sind die Potentialkurven der elektronischen Grundzustände im Molekül und im Ion und Schwingungswellenfunktionen in den beiden Zuständen. Es dominiert der Franck-Condon-Faktor für den 0-0-Übergang. Entsprechend besteht die Photoelektronenbande überwiegend nur aus einer Schwingungsbande.

2. Im zweiten Schritt erfolgt ein strahlungsloser Übergang ins Ionisationskontinuum. Die Lebensdauer autoionisierender Übergänge liegt im Bereich zwischen 10^{-14} und 10^{-5} sec.

Autoionisationsprozesse treten auf, solange die Energie der Photonen in der Größenordnung der Ionisierungsenergie liegt. Autoionisationsresonanzen findet man beispielsweise in Photoionisationsspektren von N_2 und H_2 . Bei der Autoionisation des Wasserstoffmoleküls wird hauptsächlich der höchste energetisch erlaubte

Zustand im Ion besetzt¹⁵. Nach Berkowitz³² stellt das Auftreten von Autoionisationsresonanzen eher die Regel als die Ausnahme dar.

Zustandselektivität der Einphotonenionisation

Die beschriebenen Mechanismen, die bei der Einphotonenionisation auftreten, haben zur Folge, daß es im allgemeinen nicht möglich ist, Ionen in ausgewählten Quantenzuständen zu erhalten.

Dennoch wird die Methode in Experimenten zur zustandsselektiven Untersuchung von Ionen-Molekülreaktionen eingesetzt. Eine der experimentellen Methoden ist die Photoion-Photoelektron-Koinzidenz Technik, die bereits in der Einleitung beschrieben wurde. Bei ihr werden nur solche Ereignisse registriert, bei denen Ionen in einem ausgewählten Quantenzustand beteiligt waren (Die Zustandsbesetzung eines jeden Ions wird mit einem Photoelektronenspektrometer ermittelt).

2.2.2. MEHRPHOTONENIONISATION

Wird ein Molekül einem intensiven Strahlungsfeld ausgesetzt, so kann Mehrphotonenabsorption auftreten, die zur Ionisation des Moleküls führt, auch wenn die Energie eines einzelnen Photons kleiner als die Ionisierungsenergie des Moleküls ist. Mehrphotonenionisation ist ein nichtlinearer Prozeß, dessen Untersuchung erst durch die Verfügbarkeit von Laserlicht hoher Intensität möglich geworden ist. In Bild 2.3 werden zwei typische Mehrphotonenionisationsprozesse mit der direkten Einphotonenionisation verglichen.

Man unterscheidet nichtresonante Mehrphotonenionisation, die über sogenannte virtuelle Energieniveaus abläuft, und resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation, bei der die Energie eines oder die Summe der Energien mehrerer Photonen mit der Energie eines realen Energieniveaus zusammenfällt.

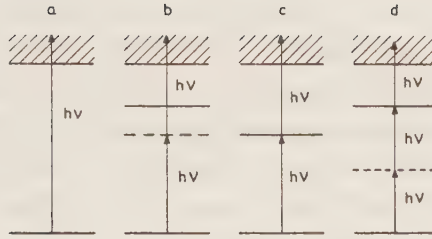


Abb. 2.3: Schematisches Energieniveaudiagramm für a) direkte Einphotonenionisation, b) nichtresonante Mehrphotonenionisation und c), d) resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation. Die durchgezogenen horizontalen Linien repräsentieren reale, die gestrichelten virtuelle Energieniveaus. In einem Mehrphotonenionisationsprozeß können die Frequenzen der beiden Photonen gleich sein, wie es in Abb. c) bzw. d) gezeigt ist (Einfarbenexperiment), oder verschieden (Mehrfarbenexperiment).

Nichtresonante Mehrphotonenionisation

Nichtresonante Mehrphotonenionisation von Molekülen tritt nur auf, wenn die Intensität des eingestrahnten Laserlichtes sehr hoch ist:

$$I > 1 - 10 \text{ GW/cm}^2$$

Die Ionisationsrate für nichtresonante n-Photonenionisation ist gegeben durch³⁷:

$$W_n = \sigma^{(n)} I^n$$

I ist die Photonenflußdichte in $\text{Photonen}/(\text{cm}^2 \text{sec})$, $\sigma^{(n)}$ ist der Ionisationsquerschnitt n-ter Ordnung in $\text{cm}^2 \text{sec}^{n-1}$.

Ein einfaches Argument erlaubt eine Abschätzung des n -Photonen-Ionisationsquerschnittes³⁸. Dazu wird der einfachste Fall, die nichtresonante Zweiphotonenionisation eines Moleküls, betrachtet. Die Frequenz des ionisierenden Laserlichtes sei ν , die Photonenflußdichte I . Die Ionisation erfolgt, wie in Bild 2.3 gezeigt, über ein virtuelles Energieniveau, dessen Energie bei der Energie $E = h\nu$ eines Photons liegt. Die Lebensdauer virtueller Energieniveaus liegt in der Größenordnung der Periode des Lichtes ($\tau \approx 10^{-15} \text{ sec}$)³⁹. Der Übergang zu diesem „Zustand“ erfolgt mit einer Rate von:

$$W^{(1)} = \sigma^{(1)} I$$

Der Einphotonenabsorptionsquerschnitt liegt typisch in der Größenordnung von 10^{-17} cm^2 . Ein zweites Photon, das das Molekül ionisieren würde, kann absorbiert werden, wenn es am Molekül innerhalb der Lebensdauer des virtuellen Energieniveaus eintrifft. Die Rate, mit der der zweite Übergang abläuft, beträgt wieder $\sigma^{(1)} I$. Für die nichtresonante Zweiphotonenionisation gilt in diesem Bild:

$$W^{(2)} = \sigma^{(1)} I \tau \sigma^{(1)} I = \sigma^{(1)2} \tau I^2$$

Daher ergibt sich für den Zweiphotonenquerschnitt näherungsweise:

$$\sigma^{(2)} = \sigma^{(1)2} \tau = \frac{W^{(2)}}{I^2} = 10^{-49} \text{ cm}^4 \text{ s}$$

Befindet sich ein molekulares Energieniveau in der Nähe des virtuellen, so hat man $\tau = 10^{-15} \text{ sec}$ zu ersetzen durch $\tau = \hbar/\Delta E$, wobei ΔE der Energieunterschied zwischen diesen beiden ist.

Außer dem Ionisationsquerschnitt läßt sich auch die Photonenflußdichte abschätzen, die nötig ist, um nichtresonante Mehrphotonenionisation im Experiment beobachten zu können. Damit etwa ein Ion pro Laserschuß entsteht, muß folgende Bedingung erfüllt sein:

$$W^{(2)} \tau_{\text{Laser}} \approx 1 \quad \text{d. h.} \quad W^{(2)} \approx \frac{1}{\tau_{\text{Laser}}}$$

Damit folgt:

$$I \approx \frac{1}{\sqrt{\sigma^{(2)} \tau_{\text{Laser}}}}$$

Für Laserimpulse einer Dauer von 10 nsec und einer Wellenlänge von 400 nm ergibt sich beispielsweise, daß eine Intensität von 16 GW/cm^2 benötigt wird, um nichtresonante Zweiphotonenionisation im Experiment beobachten zu können.

Bislang wurde außer acht gelassen, daß die Intensität der Lichtimpulse aus den in den Experimenten verwendeten Lasersystemen fluktuiert (vgl. Abschnitt 4.3). Das im Experiment beobachtbare Ionensignal ist daher proportional zu der über diese Fluktuationen gemittelten Übergangsrate $\langle W(t) \rangle$, das heißt proportional zum n -ten Moment der Laserintensität $\langle I(t)^n \rangle^{40}$. In den Experimenten kann man dagegen nur die mittlere Intensität $\langle I(t) \rangle$ der Laserimpulse messen. Das Ionensignal ist daher proportional zu einem lichtstatistischen Faktor

$$g_n = \frac{\langle I(t)^n \rangle}{\langle I(t) \rangle^n}$$

der die Kohärenzeigenschaften des anregenden Lichtes widerspiegelt. Für kohärentes Licht ist $g_n = 1$; für Licht aus einem Multimodenlaser, in dem eine große Zahl von Longitudinalmoden anschwingt, gilt $g_n = n!$. Ein solcher Laser erzeugt bei einem n -Photonenübergang um einen Faktor $n!$ mehr Ionen als ein Einmodenlaser gleicher Intensität.

Resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation

Bei der resonanzverstärkten Mehrphotonenionisation entspricht die Energie eines einzelnen, beziehungsweise die Summe der Energien mehrerer Photonen, der Energie eines Niveaus im Molekül. Da Lebensdauern realer Energiezustände typischerweise im Bereich zwischen 10^{-9} und 10^{-6} sec liegen, ist die Wahrscheinlichkeit, daß weitere Photonen absorbiert werden, um mehrere Größenordnungen erhöht. Es genügen daher Laserintensitäten von etwa 1 MW/cm^2 , um resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation beobachten zu können.

Wirkungsquerschnitte und die minimale Photonenflußdichte, die zur Beobachtung erforderlich ist, lassen sich ähnlich wie im Fall der nichtresonanten Mehrphotonenionisation abschätzen, wenn man die Lebensdauer des virtuellen Niveaus durch die des resonanten Zwischenzustandes ersetzt. Für das Beispiel eines $(1+1)$ -resonanzverstärkten Mehrphotonenionisationsprozesses erhält man folgenden Aus-

druck für die Ionisationsrate:

$$W_R^{(2)} = \sigma^{(1)2} \tau_r I^2 = \frac{\tau_r}{\tau_v} W^{(2)}$$

τ_r ist die Lebensdauer des resonanten Zwischenzustandes, $\tau_v \approx 10^{-15} \text{ sec}$ die des virtuellen Zustandes, $\sigma^{(1)}$ ist der Wirkungsquerschnitt der Einphotonenabsorption, $W^{(2)}$ ist die Ionisationsrate für nichtresonante Zweiphotonenionisation und I die Photonenflußdichte im Laserstrahl. Der Wirkungsquerschnitt für resonanzverstärkte Zweiphotonenionisation ergibt sich als:

$$\sigma_R^{(2)} = \frac{W_R^{(2)}}{I^2} = \sigma^{(1)2} \tau_r = \frac{\tau_r}{\tau_v} \sigma^{(2)}$$

$\sigma^{(2)}$ ist der Wirkungsquerschnitt für nichtresonante Zweiphotonenionisation. Damit pro Laserimpuls ein Ion entsteht, muß die Photonenflußdichte folgender Bedingung genügen:

$$I_R > \frac{1}{\sqrt{\sigma_R^{(2)} \tau_{\text{Laser}}}} = \sqrt{\frac{\tau_v}{\tau_r}} I$$

Als Beispiel wird angenommen, daß die Lebensdauer des resonanten Zwischenzustandes 100 nsec beträgt, die Dauer der Laserimpulse 10 nsec ist und deren Wellenlänge bei 400 nm liegt. Es ergibt sich, daß in diesem Fall die Intensität der Laserimpulse mindestens $1,5 \text{ MW/cm}^2$ betragen muß, wenn man (1+1)-resonanzverstärkte Zweiphotonenionisation beobachten möchte.

Die Ionisationsanregungsspektren werden folglich

1. von den Auswahlregeln für einen nichtresonanten n-Photonen-Übergang zum resonanten Zwischenzustand
2. von den Intensitäten der nichtresonanten Übergänge zum Zwischenzustand beeinflusst.

Die Methode der resonanzverstärkten Mehrphotonenionisation ist aus zwei Gründen interessant:

1. Obwohl die Ionisierungsenergie der meisten kleineren Moleküle zwischen 10 und 15 eV liegt (das entspricht Wellenlängen zwischen 120 nm und 80 nm), lassen sich in den Experimenten frequenzverdoppelte gepulste Farbstofflasersysteme einsetzen, mit denen man problemlos Wellenlängen bis etwa 220 nm

erzeugen kann. Es läßt sich damit der Einsatz experimentell aufwendiger Vakuumultraviolett (VUV)-Lichtquellen vermeiden. Auch hat man zu bedenken, daß es für Wellenlängen unter 105 nm (der Absorptionskante von Lithiumfluorid) keine transparenten Fenstermaterialien gibt, was den Aufbau differentiell gepumpter Vakuumapparaturen notwendig macht.

2. Bei geeigneter Wahl des resonanten Zwischenzustandes und des Ionisationschemas lassen sich Ionen in ausgewählten Quantenzuständen erzeugen:

(a) Besetzung ausgewählter elektronischer Zustände:

Wird das Molekül, ausgehend von einem resonanten Zwischenzustand, in einem Einphotonenübergang ionisiert, lassen sich Ionen in einem definierten elektronischen Zustand erzeugen. Vorausgesetzt ist dabei, daß sich der resonante Zwischenzustand durch genau eine Molekülkonfiguration beschreiben läßt. Der angeregte Zwischenzustand ist dadurch charakterisiert, daß sich entweder ein oder mehrere Elektronen in einem angeregten Energieniveau befinden. Aus energetischen Gründen können im ionisierenden Schritt nur Elektronen aus einem dieser angeregten Energieniveaus entfernt werden. Für die Entfernung eines Elektrons aus einem der im Grundzustand des Moleküls besetzten Orbitale reicht die Energie eines Photons nicht aus. Der elektronische Zustand des Ions ist durch die im ionischen Rumpf des resonanten Zwischenzustandes besetzten Orbitale festgelegt.

(b) Besetzung ausgewählter Schwingungsniveaus im Ion:

Wählt man als resonantes Zwischenniveau einen Rydbergzustand, der zum gewünschten elektronischen Zustand des Ions konvergiert, so sind die Potentialkurven des Rydberg- und des ionischen Zustandes definitionsgemäß sehr ähnlich. Wird dieser resonante Rydbergzustand in einem Einphotonenübergang ionisiert, dann sollte entsprechend dem Franck-Condon-Prinzip die Schwingungsquantenzahl erhalten bleiben. Die Besetzung eines Schwingungsniveaus im Rydbergzustand läßt sich dadurch erreichen, daß man die Wellenlänge des Laserstrahls auf den Übergang zu diesem Schwingungsniveau abstimmt.

Ein Beispiel dafür, daß die Besetzung ausgewählter Schwingungsni-

veaus im Ion möglich ist, stellt die (3+1)-resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation des Stickstoffmoleküls über den $o_3\ ^1\Pi_u(v' = 0, 1)$ -Rydbergzustand dar⁴¹.

(c) Besetzung ausgewählter Rotationsniveaus:

Neuere experimentelle und theoretische Arbeiten deuten darauf hin, daß sich die Rotationsquantenzahlen des resonanten Zwischenzustandes und der besetzten ionischen Zustände nur wenig unterscheiden sollten („low angular momentum transfer propensity rule“). Eine eingehende theoretische Behandlung ist sehr umfangreich und würde den Rahmen der vorliegenden Arbeit sprengen. Man findet sie beispielsweise in Veröffentlichungen von Jungen und Mitarbeitern⁴² beziehungsweise von Dixit und McKoy⁴³.

3. Methoden zur Untersuchung der Zustandbesetzung von Molekülionen nach der Photoionisation

In diesem Kapitel möchte ich einige Methoden beschreiben, mit denen sich das Verzweigungsverhältnis bei der Zustandsbesetzung von Ionen nach der Photoionisation messen läßt.

Benachbarte Schwingungsniveaus im Grundzustand des Stickstoffmolekülions haben einen Energieunterschied von etwa 300 meV ($\hat{=} 2400 \text{ cm}^{-1}$). Einzelne Rotationsniveaus im N_2^+ -Ion liegen typisch etwa $0,25 - 0,37 \text{ meV}$ ($\hat{=} 2 - 3 \text{ cm}^{-1}$) auseinander. Bei den anderen leichten zweiatomigen Molekülen, mit Ausnahme des Wasserstoffs, liegen die Verhältnisse ähnlich.

3.1. PHOTOELEKTRONENSPEKTROSKOPIE

Bei der Methode der Photoelektronenspektroskopie wird die kinetische Energie der Elektronen gemessen, die bei der Photoionisation emittiert werden. Die kinetische Energie eines Photoelektrons ist gegeben durch die Differenz zwischen der Summe der Energien der Photonen, die die Ionisation bewirken, und der Energie, die nötig ist, um das Elektron aus dem betreffenden Molekülorbital zu entfernen. Welcher elektronische Zustand im Ion besetzt wird, hängt davon ab, aus welchem Orbital das Elektron entfernt wird (vgl. Kapitel 2). Das Verzweigungsverhältnis für die Besetzung der energetisch erlaubten ionischen Schwingungsniveaus ist durch den Franck-Condon-Faktor für den ionisierenden Schritt gegeben. Je nach dem Energieauflösungsvermögen kann die Photoelektronenspektroskopie daher Informationen über das Verzweigungsverhältnis liefern, mit dem verschiedene elektronische, Schwingungs- oder Rotationsniveaus im Produktion besetzt werden.

Im folgenden wird das Auflösungsvermögen verschiedener Photoelektronenspektrometer und deren Funktionsprinzip angegeben.

3.1.1. SPHÄRISCHE ENERGIEANALYSATOREN

In sphärischen Energieanalysatoren durchlaufen die Elektronen ein elektrisches Feld, das durch Ausschnitte aus zwei konzentrischen kugelförmigen Elektroden gebildet wird. Der Vorteil eines solchen Analysators besteht darin, daß er doppel-fokussierende Eigenschaften hat, d. h. er fokussiert sowohl in der Sollbahn- als auch in der dazu senkrechten Ebene. Daher sind die Transmissionsverluste gering. Wenn der Winkel Φ kleiner als 180° ist, liegen nach der Barber'schen Regel Objekt- und Bildpunkt und der Mittelpunkt der konzentrischen kugelförmigen Elektroden auf einer Linie³².

Einfach positiv geladene Teilchen der kinetischen Energie E können den Energieanalysator durchfliegen, wenn der Potentialunterschied ΔV zwischen beiden Elektroden folgender Beziehung genügt⁴⁴:

$$E = \frac{|\Delta V|}{\frac{R_1}{R_2} - \frac{R_2}{R_1}}$$

Um ein Photoelektronenspektrum zu erhalten, mißt man die Zahl der transmittierten Elektronen in Abhängigkeit vom Potentialunterschied zwischen den Platten.

Typische in der Literatur angegebene Werte für das Auflösungsvermögen hemisphärischer Energieanalysatoren liegen bei etwa 20 - 50 meV, wobei die kinetischen Energien der Photoelektronen bei einigen Elektronenvolt liegen. Mit derartigen Spektrometern läßt sich die Besetzung der ionischen Schwingungsniveaus bei der Photoionisation auflösen. Außer im Fall des Wasserstoffmoleküls reicht das Auflösungsvermögen jedoch nicht aus, um die Besetzung von Rotationsniveaus messen zu können.

3.1.2. FLUGZEITSPEKTROMETER

In einem Flugzeitspektrometer wird die Zeit gemessen, die ein Elektron benötigt, um eine feste Weglänge in einem feldfreien Raum zu durchlaufen. Aus der Flugzeit läßt sich seine kinetische Energie berechnen. Es gibt verschiedene Bauformen. Ich möchte mich hier auf die Beschreibung einiger für die Anwendungen wichtiger Typen beschränken:

Grundversion

Die Photoelektronen werden mit Hilfe eines kurzen Laserimpulses erzeugt. Ein Teil von ihnen, der in das vom Spektrometer erfaßte Raumwinkelsegment emittiert wird, durchläuft eine feldfreie Driftstrecke und trifft auf eine Mikrokanalplatte, die als Detektor dient. Es werden keine elektrischen Felder zur Extraktion bzw. Beschleunigung der Elektronen verwendet.

Größen, die die Eigenschaften des Spektrometers charakterisieren, sind das Energieauflösungsvermögen und der zeitliche Abstand, mit dem die Photoelektronen auf den Detektor auftreffen. Da die Elektronen während ihrer Flugzeit weder beschleunigt noch abgebremst werden, bleibt ihre kinetische Energie $E_{kin} = \frac{1}{2}m_e v_e^2$ während des Fluges konstant. In diesem Fall gilt:

$$s - s_0 = v_e(t - t_0)$$

s_0 ist die Koordinate für den Ort, an dem die Ionisation stattfindet, s bezeichnet die Koordinate des Ortes, an dem sich der Detektor befindet, $s - s_0 = l$ ist die Länge der Driftstrecke, t_0 ist der Zeitpunkt der Ionisation, t ist die Ankunftszeit der Photoelektronen am Detektor, v_e ist die Fluggeschwindigkeit der Elektronen.

Aus der Ankunftszeit der Elektronen am Detektor kann man auf ihre kinetische Energie schließen:

$$E_{kin} = \frac{1}{2}m_e \frac{l^2}{\Delta t^2}$$

$\Delta t = t - t_0$ ist die Flugzeit der Elektronen. Das Auflösungsvermögen wird durch folgende Faktoren beeinflusst:

1. Durch die Zeitdauer der Laserimpulse.
2. Durch die endliche Bandbreite der Nachweiselektronik.
3. Dadurch, daß die von den Elektronen zurückgelegten Wege unterschiedlich lang sind. Grund für diesen Unterschied ist die endliche Größe des Ionisationsvolumens (bedingt durch die Dimension des Laserfokus). Außerdem unterscheidet sich die Länge der Trajektorien aufgrund des endlichen Akzeptanzwinkels der Apparatur (er ist durch die Größe des Detektors vorgegeben).

Für das Auflösungsvermögen des Flugzeitspektrometers ergibt sich näherungsweise⁴⁵:

$$\left(\frac{\Delta E}{E}\right)_{TOF} = \frac{2\delta(\Delta t)}{\Delta t}$$

$\delta(\Delta t)$ ist der Unterschied in der Ankunftszeit der Elektronen am Detektor.

In den in der Literatur publizierten Experimenten werden Auflösungen von etwa 20-50 meV bei kinetischen Energien der Photoelektronen von einigen Elektrenvont erreicht. Das Auflösungsvermögen entspricht dem hemisphärischer Energieanalysatoren bei einfacherem technischem Aufbau. Die Intensität des Laserstrahls muß dabei allerdings soweit abgeschwächt werden, daß nur etwa 1 - 5 Photoelektronen pro Laserschuß entstehen. Das verringert Raumladungseffekte, die das Auflösungsvermögen erheblich beeinflussen können^{46,47}.

Variante: Magnetflaschenspektrometer

Magnetflaschenspektrometer stellen eine Variante des Photoelektronen-Flugzeitspektrometers dar. Mit einer geeigneten Anordnung von Magnetfeldern gelingt es, alle Elektronen, die in Vorwärtsrichtung emittiert werden, auf schraubenförmige Flugbahnen annähernd gleicher Länge zu zwingen⁴⁸.

Die wesentlichen Vorteile sind:

1. Erhöhte Nachweisempfindlichkeit:

Da alle Photoelektronen, die in Vorwärtsrichtung emittiert werden, nachgewiesen werden können, ist die Empfindlichkeit gegenüber den konventionellen Bauformen um 2 bis 3 Größenordnungen erhöht.

2. Verbessertes Auflösungsvermögen ($\approx 15\text{meV}$):

Trotz der in diesem Punkt erzielten erheblichen Verbesserung kann die Besetzung von Rotationsniveaus im allgemeinen nicht gemessen werden.

Der technische Aufbau ist recht aufwendig.

Variante: Nachweis der Schwellenelektronen

Eine Variante eines Elektronenflugzeit-Spektrometers, die ein vergleichbares Auflösungsvermögen wie die Methode der laserinduzierten Fluoreszenz bietet, wurde von Müller-Dethlefs und Mitarbeitern vorgeschlagen²⁶. Sie ermöglicht ein Auflösungsvermögen von etwa 1 cm^{-1} . Die Methode basiert darauf, daß nur diejenigen Photoelektronen gemessen werden, die eine kinetische Energie nahe 0 eV besitzen („Schwellphotoelektronen“). Diese entstehen genau dann, wenn bei der resonanzverstärkten Mehrphotonenionisation die Summe der Photonenenergien dem Energieunterschied zwischen einem ionischen Energieniveau und dem des resonanten Zwischenzustandes entspricht.

Mit Hilfe dieser Methode ist es möglich, die Besetzung ionischer Rotationsniveaus zu untersuchen. In der zitierten Publikation wird ein Auflösungsvermögen von 1.2 cm^{-1} berichtet. Inzwischen konnte ein Wert von 0.4 cm^{-1} erreicht werden⁴⁹.

3.2. LASERINDUZIERTE FLUORESZENZ

Zur Untersuchung der Zustandsbesetzung der Molekülionen nach der Photoionisation wurde bei den im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimenten die Methode der laserinduzierten Fluoreszenz verwendet. Sie basiert auf folgendem Prinzip. Laserlicht, das auf die Wellenlänge eines Übergangs im Ion abgestimmt ist, regt dieses zur Fluoreszenz an. Da nur diejenigen Ionen angeregt werden können, die sich im Ausgangszustand für den Übergang befinden, hängt die Intensität des Fluoreszenzlichtes von der Besetzung dieses spezifischen

Zustandes ab. Das Spektrum, das man erhält, wenn man die Intensität des Fluoreszenzlichtes als Funktion der Anregungswellenlänge mißt, liefert ein Maß für die Besetzung der an den Übergängen beteiligten Ausgangszustände. Die erreichbare Auflösung hängt einerseits von der Natur des Übergangs ab und andererseits von der Bandbreite des eingestrahlten Laserlichtes. Im unserem Fall war das Auflösungsvermögen im wesentlichen durch die Bandbreite der Laserimpulse von $0,2\text{ cm}^{-1}$ gegeben.

Die Methode der laserinduzierten Fluoreszenz ist außerordentlich empfindlich. Das Fluoreszenzlicht liefert ein Maß für die Absorption des Lichtes durch die Moleküle. Da die Dichte der Moleküle in der Gasphase sehr gering ist, ist die Abschwächung des Lichtes durch Absorption im allgemeinen nahezu unmeßbar (es ist eine sehr kleine Änderung der Transmission auf einem hohen Untergrund zu messen). Der Methode der laserinduzierten Fluoreszenz liegt dagegen zugrunde, daß jedes Molekül, das ein Photon absorbiert hat, die Energie wieder als ein Photon abgibt (wenn die Quantenausbeute 1 ist), falls das Molekül vor der Re-emission keinen Stoß erfährt. Dieses Fluoreszenzlicht läßt sich mit Photovervielfachern und mit Hilfe von Photonenzählern sehr empfindlich messen.

Eine ausführliche Diskussion der Methode findet man in mehreren Übersichtsartikeln⁵⁰⁻⁵².

4. Experimenteller Aufbau

4.1. AUFBAU DER APPARATUR

EXPERIMENT ZUR RESONANZVERSTÄRKTEN MEHRPHOTONENIONISATION

Bild 4.1 zeigt schematisch den Aufbau der Apparatur, in der die Experimente zur resonanzverstärkten Mehrphotonenionisation von Stickstoff durchgeführt werden. Sie ist modular aus drei Kammern zusammengesetzt:

1. Ionenquelle:

In dieser Sektion werden die Ionen durch resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation von Molekülen in einem gepulsten Überschalldüsenstrahl erzeugt. Mit Hilfe eines elektrischen Feldes werden die geladenen Teilchen senkrecht zu der durch Laser- und Düsenstrahl aufgespannten Ebene extrahiert.

Der Ionenstrahl wird anschließend mit einer Einzellinse auf die Gegenstandsebene eines Sektormagnetfeldes, das als Massenfiter dient, abgebildet. Zwischen der Ionenquelle und der Kammer, die die Einzellinse enthält, befindet sich eine Trennwand mit einer Öffnung von etwa 1 mm, so daß diese beiden Kammern differentiell gepumpt werden können.

2. Krümmer:

Im Krümmer befindet sich das schon erwähnte Sektormagnetfeld, das als Massenfiter dient.

3. Hauptkammer:

Hier sind eine weitere Einzellinse und der Detektor zum Nachweis der Ionen installiert. Die Einzellinse dient zur Abbildung der Ionen auf den Detektor. Als solcher dient eine Mikrokanalplatte. Deren Verstärkung kann mit Hilfe eines Faraday-Bechers, der sich in den Ionenstrahl klappen läßt, geeicht

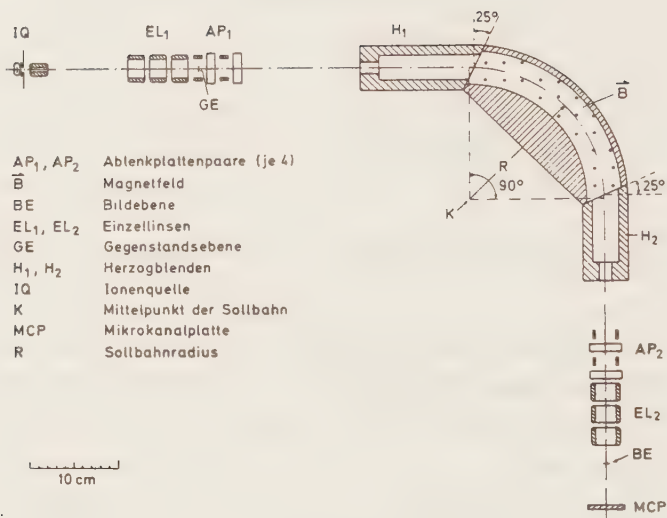


Abb. 4.1: Schematische Darstellung des Aufbaus der Apparatur. Die Ionen werden durch resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation in der Ionenquelle IQ erzeugt und in Form eines Ionenstrahls extrahiert. Die Einzellinse EL_1 dient zur Abbildung des Ionenstrahls auf die Gegenstandsebene GE des Sektormagnetfeldes $\vec{B}$. Die Einzellinse EL_2 bildet den Ionenstrahl auf den Detektor MCP , eine Mikrokanalplatte, ab. Die Elemente sind maßstäblich angeordnet.

werden.

Der von dem Ionenstrahl zwischen der Ionenquelle und dem Detektor längs der Sollbahn zurückgelegte Weg beträgt etwa 1 m. Um die Verluste an Ionen gering zu halten, muß der Druck in der Apparatur so niedrig sein, daß die mittlere freie Weglänge für die auf etwa 900 eV beschleunigten Ionen im Restgas⁵³:

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\pi(r_{gas} + r_{ion})^2} \frac{kT}{p} \quad (4.1.1)$$

deutlich größer als die Dimension der Apparatur ist. r_{gas} ist der gaskinetische Stoßradius der Moleküle im Restgas, r_{ion} ist derjenige des Ions, p ist der Restgasdruck und T die Temperatur. Für eine grobe Abschätzung wird angenommen, daß $r_{gas} \approx r_{ion} \approx 1,6 \cdot 10^{-10} m$ ⁵³. Damit ergibt sich bei einer Temperatur von 20° C näherungsweise:

$$\bar{\lambda} = \frac{1,26 \cdot 10^{-4}}{p} mbar \cdot m \quad (4.1.2)$$

Bei einem Druck von $10^{-6} mbar$ ist die mittlere freie Weglänge größer als 100 m. Die Vakuumpumpen sind daher so dimensioniert, daß sich in der Ionenquelle bei laufender Düse ein Druck von $10^{-6} mbar$ ergibt, während im Krümmer und in der Hauptkammer Werte unter $10^{-7} mbar$ erreicht werden.

Darüber hinaus ist zu beachten, daß sich größere, mehratomige Moleküle wie Kohlenwasserstoffe (Pumpenöl) aufgrund ihrer niedrigen Ionisierungsenergie wesentlich leichter ionisieren lassen als das Stickstoffmolekül⁵⁴, was zu einem unerwünschten Untergrundsignal führt. Es muß daher auf ein besonders „reines“ Vakuum geachtet werden, was hier durch folgende Maßnahmen geschieht:

1. Es werden ausschließlich Turbomolekularpumpen eingesetzt.
2. Zwischen einer jeden der Turbomolekularpumpen und der zugehörigen Vorpumpe befindet sich eine Zeolith-Adsorptionsfalle.
3. Bei einem Ausfall der Vakuumpumpen werden die Verbindungen zwischen diesen und der Apparatur automatisch durch Plattenventile geschlossen und die Pumpen belüftet.
4. Die Vakuumrezipienten können entweder durch Heizbänder von außen oder durch Quarzlampen von innen ausgeheizt werden.
5. Die Innenwände der Kammern sind elektropoliert.

Beschreibung einzelner Baugruppen

1. Das Ventil für den Überschalldüsenstrahl

Das gepulste Ventil und die Eigenschaften des damit erzeugten Überschalldüsenstrahls werden in Abschnitt 4.2 beschrieben.

2. Die Ionenquelle

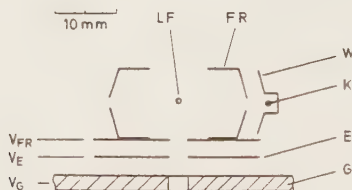


Abb. 4.2: Aufbau der crossed beam Ionenquelle. LF - Laserfokus, FR - Formationsraum, W - Wehneltelektrode, K - Glühkathode, E - Extraktionselektrode, G - Grundplatte; V_{FR} , V_E , V_G sind die an die Elektroden gelegten Spannungen.

Zur Extraktion der Ionen aus dem Entstehungsvolumen dient eine „crossed beam“ Ionenquelle der Firma Balzers, wie sie auch für deren Quadrupolmassenfilter Verwendung findet. Sie enthält eine kleine Elektronenkanone, die aus einer Glühwendel und einer Wehneltelektrode besteht. Das bietet die Möglichkeit, Ionen gegebenenfalls auch durch Elektronenstoß zu erzeugen, was die Justierung der ionenoptischen Parameter (Spannungen für die Ionenoptik, Magnetfeld des Sek-

tormagneten) sehr vereinfacht. Für die eigentlichen Experimente wird die Elektronenkanone ausgeschaltet. Die Spannungen für die Ionenoptik müssen dann nur noch geringfügig nachoptimiert werden.

Der Aufbau der Ionenquelle ist schematisch in Bild 4.2 dargestellt. Elektroden bewirken die Extraktion und Beschleunigung der Ionen dadurch, daß das von ihnen erzeugte elektrische Feld in den Formationsraum durchgreift (vgl. Bild 4.3 und 4.4). Um Molekül- und Laserstrahl ungehindert passieren zu lassen, mußten geringfügige Modifikationen vorgenommen werden.

Aufgrund der endlichen Ausdehnung des Brennpunktes des Laserstrahls hat auch das Ionisationsvolumen eine endliche Abmessung. Ionen, die an Orten mit unterschiedlichem Potential entstehen, werden verschieden stark beschleunigt. Der Einfluß auf die Geschwindigkeitsverteilung ist gering, wenn der Potentialunterschied über das Ionisationsvolumen gering ist. Die Feldstärke im Formationsraum der Ionenquelle beträgt nach eigenen Ionenoptikrechnungen bei den im Experiment typischerweise verwendeten Betriebsspannungen etwa 10 V/mm . Bei einem Durchmesser des Brennpunktes von $200\text{ }\mu\text{m}$ ist der maximale Unterschied in der kinetischen Energie etwa 2 eV .

Mit Hilfe des im Anhang beschriebenen Ionenoptikprogramms wurden die optimalen Betriebsspannungen für die Ionenquelle ermittelt. Die berechneten Äquipotentiallinien und Flugbahnen der Ionen sind in Bild 4.3 und 4.4 wiedergegeben.

3. Die Einzellinsen

In der Apparatur sind zwei baugleiche Einzellinsen installiert. Die erste dient zur Abbildung der Ionen von der Quelle auf den Eingangsspalt des Sektormagneten, die zweite bildet die Ionen auf die als Detektor verwendete Mikrokanalplatte ab.

Sie sind aus drei Edelstahlringen mit einem Innendurchmesser von 22 mm aufgebaut, die sich in einem Abstand von jeweils 5 mm befinden, gehalten in einer Fassung aus „Macor“. Zusätzlich sind noch vier Paar zueinander senkrecht stehende Ablenkplatten integriert, mit denen sich die Richtung des Ionenstrahls beeinflussen läßt. Die Einzellinsen werden so betrieben, daß sich die beiden äußeren Ringe auf Massepotential befinden, während an den Mittelring eine positive Span-

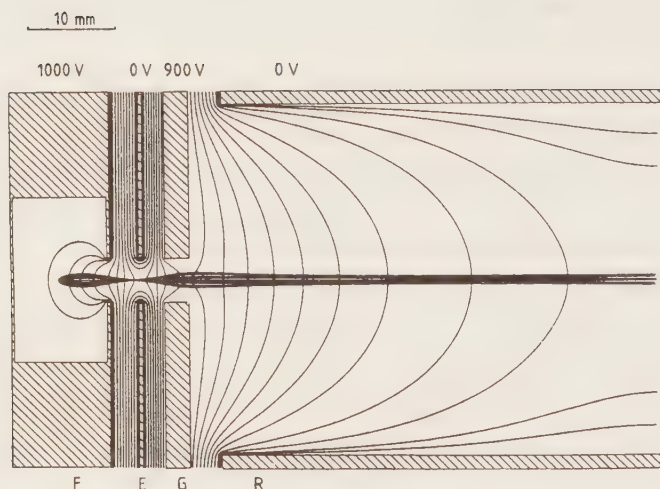


Abb. 4.3: Äquipotentialflächen in der Ionenquelle und Flugbahnen der Ionen bei der Extraktion aus dem Ionisationsvolumen, berechnet mit dem im Anhang beschriebenen Ionenoptikprogramm SIMION. (F - Formationsraum, E - Extraktionselektrode, G - Grundplatte, R - auf Massepotential befindliches Rohrstück). In der Nähe des Formationsraums, der Extraktionselektrode und des Rohrstücks beträgt der Potentialunterschied zwischen einzelnen Äquipotentiallinien 20 V, sonst 100 V.

nung gelegt wird. Je nach deren Größe ändert sich die Brennweite der Einzellinsen. Die Abhängigkeit der Brennweite von der Spannung findet man in einem Buch von Harting und Read⁵⁵. Im Experiment werden die Spannungen für die Ionenquelle und die beiden Einzellinsen so gewählt, daß sich ein optimales Ionensignal ergibt.

4. Das magnetische Sektorfeld als Massenfilter

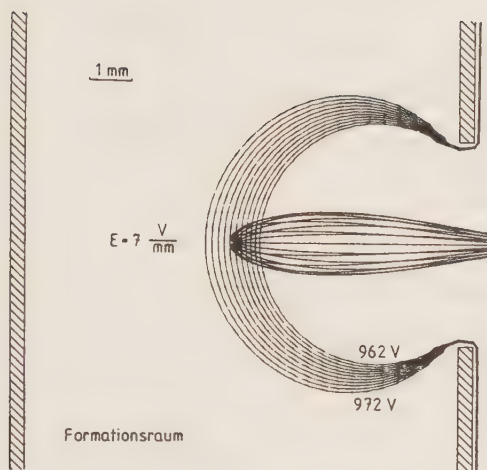


Abb. 4.4: Vergrößerter Ausschnitt der Äquipotentialflächen und Flugbahnen der Ionen im Formationsraum der Ionenquelle aus Bild 4.3. Hier beträgt der Potentialunterschied zwischen benachbarten Äquipotentiallinien 1 V.

Als Massenfilter wird ein 90° Sektormagnet der Firma Drusch (Typ EA 1590) verwendet. Der Radius der Sollbahn im Sektormagneten beträgt 150 mm.

a) Magnetische Induktion:

Die magnetische Induktion B zwischen den Polschuhen des Elektromagneten hängt ab vom Strom, der in dessen Spulen fließt. Aufgrund der Hysterese ist der Zusammenhang zwischen der magnetischen Induktion und der Stromstärke nicht linear. Die Stromstärke kann über eine Steuerspannung eingestellt werden, die an einen entsprechenden Eingang im Netzteil gelegt wird ($0 V \hat{=} 8 mA$, $-1 V \hat{=} 8 A$). Liegen die Steuerspannungen, wie in unserem Fall, zwischen 0 und $-200 mV$, dann gilt nach den Unterlagen der

Herstellerfirma näherungsweise:

$$B \approx 1,2 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Tesla}}{\text{mV}} U_{st} \quad (4.1.3)$$

U_{st} ist die in mV angegebene Steuerspannung.

Bei einer magnetischen Induktion B ist der Impuls der Ionen, die längs der Sollbahn fliegen:

$$p = qRB \quad (4.1.4)$$

q ist die Ladung der Ionen, R der Sollbahnradius und B die magnetische Induktion. Der Impuls der Ionen, die mit einer Energie qU_B aus dem Ionisationsvolumen extrahiert werden, beträgt:

$$p = \sqrt{2mqU_B} \quad (4.1.5)$$

Aus (4.1.4) und (4.1.5) folgt:

$$m = \frac{qB^2R^2}{2U_B} \quad (4.1.6)$$

Für Steuerspannungen bis 200 mV und einfach positiv geladene Ionen ergibt sich mit der Näherungsbeziehung (4.1.3) für die magnetische Induktion:

$$m \approx 1,563 \frac{U_{st}^2}{U_B} \quad (4.1.7)$$

U_{st} ist die Steuerspannung in mV , U_B die Beschleunigungsspannung in V und m die Masse des Ions in amu . Mit der Beziehung (4.1.7) läßt sich das bei einer bestimmten Steuerspannung gemessene Signal einer Masse zuordnen.

b) Ionenoptische Eigenschaften des Sektormagnetfeldes:

Wesentlich ist hierfür, daß die Normale der Sollbahntrajektorie einen Winkel von $\phi = 25^\circ$ mit der Feldgrenze des Magnetfeldes einschließt (vgl. Bild 4.1). Ein derartiges Magnetfeld wirkt näherungsweise sowohl in der Sollbahnebene als auch in der dazu senkrechten Ebene wie eine Ionenlinse. Die Linseneigenschaft in der Ebene senkrecht zur Sollbahnebene wird verursacht durch die Streufelder an den Feldgrenzen des Magneten⁵⁶.

Einfache Beziehungen erhält man, wenn die Gegenstandsweite A dem doppelten Sollbahnradius entspricht ($A = 2R$)⁵⁶. Für die Bildweite gilt dann $B = A = 2R$. Außerdem fallen die Brennweiten für die Abbildung in der Sollbahnebene und in der dazu senkrechten Ebene zusammen. Daher sind auch Objekt- und Gegenstandsweite für die Abbildung in beiden Ebenen gleich groß. Für die Vergrößerung dieser stigmatischen⁵⁷ Abbildung gilt $M = -1$, d. h. das Bild ist invertiert. Die lineare Dispersion D beträgt näherungsweise⁵⁶:

$$D = \frac{\Delta x}{R} \frac{p}{\Delta p} = 4 \quad (4.1.8)$$

R ist der Sollbahnradius im Magneten, p ist der Sollimpuls, Δp ist eine differentiell kleine Abweichung vom Sollimpuls, Δx ist eine kleine Abweichung der Flugbahn von der Sollflugbahn in der Bildebene und D ist die lineare Dispersion. Für das Massenauflösungsvermögen ergibt sich⁵⁶:

$$R_m = \frac{m}{\Delta m} = \frac{1}{2} \frac{p}{\Delta p} = \frac{1}{2} D \frac{R}{S} \quad (4.1.9)$$

S ist die Breite von Ein- und Austrittsspalt. In unserem Fall mit einer Spaltbreite von $S \approx 12 \text{ mm}$ erhält man beispielsweise ein Massenauflösungsvermögen von $R_m = 25$. Trägt man das Ionensignal nicht gegen die Masse der Ionen sondern gegen die Steuerspannung für den Sektormagneten auf, dann beträgt die Halbwertsbreite der Linien im Massenspektrum näherungsweise:

$$\Delta U_{st} \approx \frac{U_{st}}{2R_m} \quad (4.1.10)$$

Beziehungen für den Fall anderer Gegenstandsweiten findet man in dem Buch von Wollnik⁵⁷.

Ganz analog zum Fall des Monochromators in der Optik hängt die Transmission des Massenfilters von seinem Akzeptanzwinkel und der Divergenz des Ionenstrahls ab. Hat der Ionenstrahl denselben Durchmesser wie die Eingangsblende und gelingt es, mit Hilfe einer Ionenlinse die Divergenz des Ionenstrahls an den Akzeptanzwinkel des Massenfilters anzupassen, dann lassen sich Transmissionen bis nahe 100% erreichen. Nach Wollnik⁵⁷ kann man entweder ein hohes Auflösungsvermögen bei niedriger Transmission oder ein

geringes Auflösungsvermögen bei hoher Transmission erzielen. Da es in unserem Fall darauf ankam, die Verluste im Ionenstrahl zu minimieren, wurde ein geringeres Auflösungsvermögen in Kauf genommen.

c) Massenspektrum:

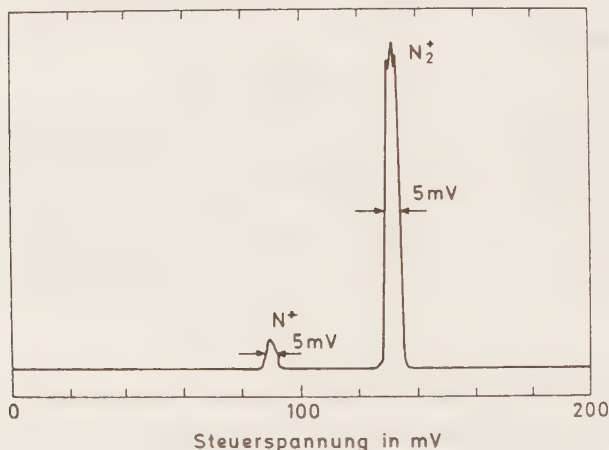


Abb. 4.5: Massenspektrum für die resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation von Stickstoffmolekülen. Aufgetragen ist die Zahl der erzeugten Ionen gegen die Steuerspannung für den Sektormagneten. Die Linien im Spektrum können den Massen des atomaren (N^+) und des molekularen (N_2^+) Stickstoffions zugeordnet werden. Die Linienbreite beträgt etwa 5 mV.

In Bild 4.5 ist ein Massenspektrum für die resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation von Stickstoff gezeigt. Aufgetragen ist ein Signal, das proportional zur Zahl der bei einem Laserschuss erzeugten Ionen ist, gegen die Steuerspannung für den Sektormagneten. Deutlich sind im Spektrum zwei Peaks zu unterscheiden, die den Massen für das atomare Ion N^+ und das

Molekülion N_2^+ zugeordnet werden können. Die mit der Beziehung (4.1.7) abgeschätzten Massen stimmen auf etwa 10 % genau mit den Massen der beiden Ionen überein. Die Linienbreite beträgt etwa 5 mV

EXPERIMENT ZUR MESSUNG DER LASERINDUZIERTEN FLUORESZENZ

Bild 4.6 zeigt schematisch die Apparatur zur Messung der laserinduzierten Fluoreszenz.

In der im vorangehenden Abschnitt beschriebenen Ionenstrahlapparatur konnte aus räumlichen Gründen die Optik zur Abbildung des Fluoreszenzlichtes nicht in der Kammer angebracht werden, in der die Ionen erzeugt werden, sondern nur in der etwa 1 m von der Ionenquelle entfernten Hauptkammer. Trotz der verhältnismäßig hohen Transmission des Massenfilters nimmt beim Transport der Ionen in die Hauptkammer deren Dichte ab, da das durch einen kurzen Laserimpuls erzeugte Ionenpaket wegen des Energieunterschieds mit dem die Teilchen in der Quelle starten und wegen der unterschiedlich langen Flugbahnen zeitlich auseinanderläuft. Weiterhin ist es aufwendig, den Laserstrahl, der die Ionen zur Fluoreszenz anregt, mit dem Ionenstrahl zu überlappen. Da das erwartete Fluoreszenzsignal sehr klein ist (im Experiment wurde im Mittel weniger als 1 Fluoreszenzphoton pro Laserimpuls registriert), sollten möglichst viele Ionen vom Laserstrahl, der die Ionen zur Fluoreszenz anregt, erfaßt werden. Daher war der Aufbau einer Anordnung erforderlich, in der das Fluoreszenzexperiment direkt am Ort der Ionisation durchgeführt werden kann.

Es wurde daher die Düsenkammer der Ionenstrahlapparatur ein weiteres Mal aufgebaut mit der Möglichkeit, die im Ionisationsvolumen induzierte Fluoreszenz auf einen Photovervielfacher abzubilden.

Der Aufbau des optischen Systems ist schematisch im Bild 4.7 gezeigt.

Es ist wesentlich, den Anteil des Streulichtes zu minimieren, da das Fluoreszenzsignal sehr klein ist. Diesem Ziel dienen folgende Maßnahmen:

1. Die Ein- und Austrittsfenster für den Laserstrahl, der die Ionen zur Fluores-

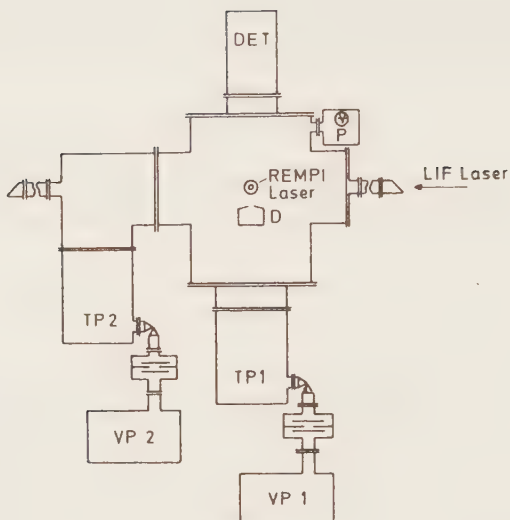


Abb. 4.6: Aufbau der Apparatur, in der die Experimente zur laserinduzierten Fluoreszenz am Stickstoffion durchgeführt werden (schematisch). TP_1 , TP_2 - Turbomolekularpumpen; VP_1 , VP_2 - Vorpumpen; P - Druckmeßröhre; D - Piezoelektrisches Ventil mit Düse, DET - Optik zur Abbildung des Fluoreszenzlichtes und Photovervielfacher.

zenz anregt, und das Austrittsfenster für den ionisierenden Laserstrahl sind im Brewsterwinkel gekippt.

2. Eine Reihe konischer Blenden befinden sich im Strahlengang beider Laserstrahlen.
3. Ein fluoreszenzarmen Kantenfilter (Schott, KV 418) unterdrückt das Streulicht, das von den beiden Laserstrahlen stammt.

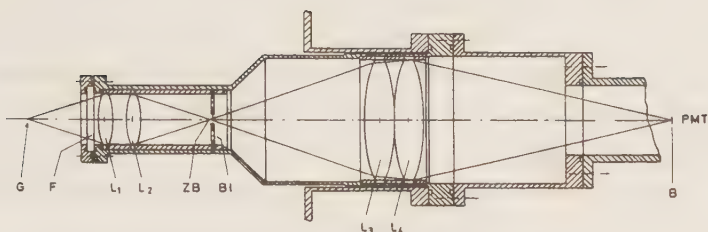


Abb. 4.7: Optisches System zur Abbildung des Fluoreszenzlichtes (Gegenstand *G*) auf die Photokathode der Photovervielfachers (PMT). *L*₁, *L*₂ - Linsen der Brennweite $f = 56\text{ mm}$ (Durchmesser: 40 mm); *L*₃, *L*₄ - Linsen der Brennweite $f = 150\text{ mm}$; *ZB* - Zwischenbild; *Bl* - Blende; *B* - Bild.

4. Im Strahlengang der Abbildungsoptik befindet sich am Ort des Zwischenbildes eine Blende mit einem Durchmesser von 2 mm . Sie dient dazu, Streulicht zu unterdrücken, das nicht vom Ort der fluoreszierenden Ionen herrührt.

Mit diesen Maßnahmen gelang es, den Streulichtanteil auf etwa 20% des Signals zu verringern. Da die Fluoreszenzlebensdauer der Stickstoffionen bei etwa 60 nsec liegt⁵⁸, kann eine weitere Verbesserung dadurch erreicht werden, daß das Fluoreszenzlicht mit einem Photonen­zähler erst etwa 20 nsec nach Ende der Laserimpulse gemessen wird.

4.2. ÜBERSCHALLMOLEKULARSTRAHL

Die neutralen Moleküle werden der Zone, in der die Laserphotoionisation erfolgt, in Form eines gepulsten Düsenstrahls zugeführt. Diese Methode hat eine Reihe von Vorteilen:

1. Verglichen mit effusiven Molekularstrahlen ist die Intensität des Strahls um ein bis zwei Größenordnungen erhöht.
2. In Düsenstrahlen werden die inneren Freiheitsgrade stark gekühlt. Daher sind nur wenige Rotationsniveaus besetzt. Bei gleicher Gesamtzahl N_0 der Moleküle ist daher die Besetzungszahl dieser wenigen besetzten Niveaus erhöht. Statt vieler schwacher erhält man wenige starke Absorptionslinien im Spektrum.
3. Bei gepulsten Düsenstrahlen ist die pro Zeiteinheit durch die Düse strömende Gasmenge erheblich kleiner als bei kontinuierlichem Betrieb. Entsprechend reduzieren sich auch die Anforderungen an die Saugleistung der Vakuumpumpen.

Auf die Eigenschaften von Düsenstrahlen gehe ich in den beiden folgenden Abschnitten ein. Zunächst möchte ich einige Eigenschaften kontinuierlicher Strahlen darlegen. Anschließend wird das Verhalten gepulster Düsenstrahlen besprochen, sofern es sich von ersteren unterscheidet.

4.2.1. KONTINUIERLICHE DÜSENSTRAHLEN

Das zu kühlende Gas tritt aus einem Behälter durch eine kleine Öffnung als freier Düsenstrahl in eine Vakuumkammer ein. Die Expansionsbedingungen werden so gewählt, daß die Moleküle in der Düse und während der Expansion eine Vielzahl von Stößen erleiden. Das läßt sich erreichen, wenn die sogenannte Knudsenzahl, das Verhältnis der mittleren freien Weglänge l im Düsenkanal zum Durchmesser von dessen Öffnung d , klein gegen 1 ist:

$$K_n = \frac{l}{d} \ll 1 \quad \text{bzw.} \quad l \ll d \quad (4.2.1)$$

Ein Düsenstrahl hat unter diesen Expansionsbedingungen eine komplizierte Struktur, die durch das Auftreten eines Systems verschiedener Schockwellen charakterisiert ist⁵⁹. Deren Einfluß versucht man dadurch zu verringern, daß man den Molekularstrahl mit Hilfe eines sogenannten Abschälers (Skimmer) aus einem Gebiet extrahiert, das innerhalb des Schockwellensystems liegt. In diesem Gebiet ist die Expansion isentrop und die Strahleigenschaften hängen nicht vom Hintergrunddruck in der Vakuumkammer ab.

Man kann sich dann den Düsenstrahl als eine isentrope Expansion des Gases in ein perfektes Vakuum vorstellen. Statt der komplizierten Schockwellenstruktur hat man mit zunehmendem Abstand von der Düse einen allmählichen Übergang von einer Kontinuums- zu einer freien Molekularströmung, in der keine Stöße mehr stattfinden. Obwohl der Übergang zwischen beiden Strömungsarten nicht plötzlich erfolgt, charakterisiert man den entsprechenden Bereich durch den sogenannten „Freeze-In Point“, x_F . Dieser Ort ist dadurch gekennzeichnet, daß 86 % $(1 - 1/e^2)$ der Moleküle im Strahl keine Stöße mehr erleiden.

Um den Abkühlungsvorgang genauer zu verstehen, muß man den Verlauf von Druck $p(x)$, Temperatur $T(x)$ und Teilchendichte $n(x)$ während der Expansion in Expansionsrichtung (der x -Richtung) kennen. Dabei hat man den Bereich der Kontinuumsströmung, der freien Molekularströmung und den Übergangsbereich zwischen den beiden Strömungsarten getrennt zu betrachten. Da sich der letztere nur sehr schwer beschreiben läßt, vernachlässigt man ihn im „Quitting surface“-Modell⁵⁹.

Bereich der Kontinuumsströmung

Eine Abschätzung der Größen $T(x)$, $p(x)$ und $n(x)$ im Bereich der Kontinuumsströmung erhält man, wenn man den Molekularstrahl als stationäre adiabatische Strömung eines idealen (kompressiblen) Gases auffaßt. Dem liegen folgende Näherungen zugrunde:

1. Die Zahl der Stöße während der Expansion ist so groß, daß sich das Gas lokal im thermischen Gleichgewicht befindet.
2. Die spezifische Wärmekapazität c_p des Gases und der Adiabatenkoeffizient

$\kappa = c_p/c_v$ sind konstant. Für ein zweiatomiges Molekül wie Stickstoff ist bei Zimmertemperatur $\kappa = 7/5$.

3. Es liegt eine stationäre isentrope Kontinuumsströmung vor (die Gleichungen der Hydrodynamik sind gültig)

Aus dem Energiesatz folgt⁶⁰:

$$\frac{T(x)}{T_0} = \frac{1}{1 + \frac{\kappa-1}{2} M(x)^2} \quad (4.2.2)$$

Für die isentrope Expansion eines idealen Gases mit konstantem Adiabatenkoeffizienten κ gilt⁶⁰:

$$\frac{p(x)}{p_0} = \left(1 + \frac{\kappa-1}{2} M(x)^2\right)^{-\frac{\kappa}{\kappa-1}} \quad (4.2.3)$$

$$\frac{n(x)}{n_0} = \left(1 + \frac{\kappa-1}{2} M(x)^2\right)^{-\frac{1}{\kappa-1}} \quad (4.2.4)$$

Dabei ist n_0 die Teilchendichte im Reservoir, $n(x)$ diejenige im Molekularstrahl, p_0 der Druck im Reservoir, $p(x)$ der im Strahl. $M(x) = u(x)/c(x)$ ist die lokale Machzahl, d. h. das Verhältnis der lokalen Strömungsgeschwindigkeit zur lokalen Schallgeschwindigkeit $c = \sqrt{\kappa k_B T(x)/m}$.

Für die lokale Strömungsgeschwindigkeit ergibt sich⁶⁰:

$$u(x) = \sqrt{\frac{2\kappa}{\kappa-1} \frac{k_B T(x)}{m} \left(\frac{T_0}{T(x)} - 1\right)} \quad (4.2.5)$$

und für die maximal mögliche Strömungsgeschwindigkeit⁶⁰:

$$u_{max} = \sqrt{\frac{2\kappa}{\kappa-1} \frac{k_B T_0}{m}} \quad (4.2.6)$$

Mit Hilfe der Gleichungen der Hydrodynamik kann man nach Miller⁵⁹ für $x/d \gg 1$ folgende Näherungsbeziehung für die lokale Machzahl $M(x)$ eines zweiatomigen Moleküls mit $\kappa = 7/5$ erhalten:

$$M(x) \approx 3,6 \left(\frac{x}{d}\right)^{\kappa-1} \quad (4.2.7)$$

d ist der Durchmesser der Düsenöffnung, x ist der Abstand zwischen dem Aufpunkt und der Düsenöffnung.

Mit der Näherungsbeziehung für die Machzahl erhält man folgende Proportionalität für die Änderung der Teilchenzahldichte längs der Expansionsachse:

$$\frac{n}{n_0} \propto \frac{d^2}{x^2} \quad \text{für} \quad \frac{x}{d} \gg 1 \quad (4.2.8)$$

Für die Änderung der Temperatur längs der Expansionsachse ergibt sich:

$$\frac{T(x)}{T_0} \propto \left(\frac{d}{x}\right)^{2(\kappa-1)} \quad (4.2.9)$$

Die Intensität des Molekularstrahls auf der Expansionsachse pro Raumwinkeleinheit beträgt⁵⁹:

$$I_0 = \frac{\dot{N}\gamma}{\pi} \quad (4.2.10)$$

γ ist der sogenannte „Peaking“-Faktor, $\dot{N}$ ist die Zahl der Teilchen, die pro Sekunde durch die Düse fließen

$$\dot{N} = F(\kappa)n_0\sqrt{\frac{2k_B T_0}{m}}\frac{\pi d^2}{4} \quad (4.2.11)$$

$F(\kappa)$ ist ein Faktor, der nur vom Adiabatenkoeffizienten κ abhängt. Für ein zweiatomiges Molekül mit $\kappa = 7/5$ beträgt $F(\kappa) = 0,48$. Für die Intensität des Molekularstrahls ergibt sich daher an einem festen Aufpunkt x folgende Proportionalität:

$$I_0 \propto p_0 d^2 \quad (4.2.12)$$

Die für die Aufrechterhaltung eines stationären Drucks benötigte Saugleistung der Vakuumpumpen ist deshalb ebenfalls proportional zu $p_0 d^2$.

Übergang zur freien Molekularströmung

In einem Düsenstrahl gibt es einen Übergangsbereich von einer Kontinuums- zu einer freien Molekularströmung, dessen Ort durch den „Freeze-In Point“ charakterisiert wird. Von dort an ändert sich die lokale Machzahl nicht mehr. Die Endmachzahl M_t beträgt für ein zweiatomiges Gas mit $\kappa = 7/5$ näherungsweise:

$$M_t = 1,7 \left\{ n_0 d \left(\frac{C_6}{k_B T_0} \right)^{1/3} \right\}^{0,353} \quad (4.2.13)$$

Für das Stickstoffmolekül gilt beispielsweise $C_6/k_B = 6,2 \cdot 10^{-43} \text{ Kcm}^6$. Für die Machzahl ergibt sich daraus folgende Proportionalität:

$$M_t \propto (p_0 d)^{0,353} \quad (4.2.14)$$

Nach (4.2.2) hängt daher die minimal erreichbare Temperatur T über die End-Machzahl von $p_0 \cdot d$ ab.

Eine Abschätzung für die Position des „freeze in“-Punktes erhält man nach Miller⁵⁹, wenn man die asymptotische Beziehung für die lokale Machzahl (4.2.7) nach x , dem Abstand zwischen Düse und Aufpunkt, auflöst und statt der lokalen die End-Machzahl einsetzt:

$$x_F = d \left(\frac{M_t}{3,6} \right)^{1/(\kappa-1)} \quad (4.2.15)$$

Mit zunehmendem Abstand von der Düse nimmt die Zahl der Stöße im Strahl stark ab. Ab einer Entfernung, die durch den „Freeze-in“-Punkt charakterisiert ist, befindet sich das Gas nicht mehr im lokalen thermischen Gleichgewicht. Mit zunehmendem Abstand von der Düse treten folgende Effekte auf: zunächst werden die inneren Freiheitsgrade der Moleküle (die der Rotation) nicht mehr gekühlt, weiterhin gekühlt werden jedoch die Translation in Richtung und senkrecht zur Strahlachse. Bei noch größerem Abstand von der Düse ist schließlich die Zahl der Stöße so gering, daß nur noch der Translationsfreiheitsgrad senkrecht zur Strahlachse durch die sogenannte geometrische Kühlung (s. u.) beeinflusst wird. Ordnet man den genannten Freiheitsgraden Temperaturen zu, dann wäre bei großem Abstand von der Düse die Translationstemperatur senkrecht zur Strahlachse am niedrigsten. Die Translationstemperatur parallel zur Strahlachse wäre etwas höher, die der Rotation wäre noch größer (die Schwingungsfreiheitsgrade werden bei der Expansion weit weniger stark gekühlt als die der Rotation s. u.).

Anschauliches Bild der mikroskopischen Vorgänge während der Expansion

Ein anschauliches Bild dieser Vorgänge wurde von Levy⁶¹ sowie von Toennies und Winkelmann⁶² gegeben. Danach ist der primäre Kühlmechanismus die sogenannte

geometrische Kühlung der transversalen (senkrecht zur Strahlachse) Geschwindigkeitskomponenten der Moleküle. Dieser Mechanismus kann auch auftreten, wenn es keine Stöße mehr gibt, und hat folgende Ursache.

Moleküle mit einer kleinen transversalen Geschwindigkeitskomponente bleiben während ihres Fluges nahe der Achse des Gasstrahls. Teilchen mit großen Transversalgeschwindigkeiten bewegen sich von der Achse weg. Betrachtet man ein beliebiges, kleines Gasvolumen, das sich längs der Strahlachse mitbewegt, so verringert sich während der Expansion die Breite der Verteilung der transversalen Geschwindigkeitskomponenten. Nahe der Düse ist der Gasdruck im Strahl noch relativ hoch. Dort stoßen die Moleküle häufig miteinander, was eine vollständige oder teilweise Gleichverteilung zwischen den transversalen Geschwindigkeitskomponenten und den anderen Freiheitsgraden bewirkt. Die Kühlung der transversalen hat daher auch eine Kühlung der longitudinalen Geschwindigkeitskomponenten sowie der inneren Freiheitsgrade der Moleküle zur Folge.

Wie schnell und effektiv die inneren Freiheitsgrade gekühlt werden, hängt von der Größe der Wirkungsquerschnitte für den jeweiligen Energietransfer sowie von der Zahl der Stöße ab. Im allgemeinen gilt:

$$\sigma(E_{trans} \rightarrow E_{trans}) > \sigma(E_{rot} \rightarrow E_{trans}) > \sigma(E_{vib} \rightarrow E_{trans})$$

so daß also die Translation besser gekühlt wird als die Rotation (bei zweiatomigen Molekülen), die wiederum effektiver gekühlt wird als die Vibration.

Häufig ist:

$$\sigma(E_{rot} \rightarrow E_{rot}) > \sigma(E_{rot} \rightarrow E_{trans})$$

so daß sich eine Gleichgewichtsverteilung der Rotationsniveaus einstellt. Ordnet man den verschiedenen Freiheitsgraden Temperaturen zu, dann wäre die Rotationstemperatur T_{rot} höher als die Translationstemperaturen $T_{\parallel}$ und $T_{\perp}$, die sich aus der Einengung der Geschwindigkeitsverteilungen in Richtung und senkrecht zur Expansionsachse ergeben. Obwohl die Besetzung der Schwingungsniveaus im allgemeinen nicht einer Boltzmannverteilung folgt, hat es sich in der Literatur eingebürgert, von einer Schwingungstemperatur T_{vib} zu sprechen. Wir haben also nach der Expansion ein Gas mit

$$T_{\perp} < T_{\parallel} < T_{rot} < T_{vib}$$

4.2.2. GEPULSTE DÜSENSTRAHLEN

Um einen kalten kontinuierlichen Molekularstrahl zu erhalten, benötigt man Vakuumpumpen sehr großer Saugleistung. Diese Anforderungen sind bei der Verwendung gepulster Quellen wesentlich geringer. Hierbei wird die Düse durch einen geeigneten Mechanismus nur für etwa $100\ \mu\text{sec} - 1\text{msec}$ pro Impuls geöffnet. Der Gasanfall verringert sich um das Tastverhältnis⁶³. Wenn wie in unserem Fall gepulste Laser verwendet werden, bietet sich diese Technik nachgerade an. Man kann nämlich ohne Schwierigkeit Laser- und Ventilimpulse synchronisieren und hat damit die Möglichkeit, sehr kalte Molekülstrahlen bei mäßig hohem Pumpaufwand zu erzeugen.

Zwei Größen sind für die Charakterisierung gepulster Düsenstrahlen wichtig:

1. Die minimale Öffnungsdauer $t_{\min}$, während der die Düse geöffnet sein muß, um im Strahl ähnliche Bedingungen wie in einem kontinuierlichen Strahl zu erhalten.

Saenger⁶⁴ gibt im Fall von Stickstoff ($p_0 d = 130\ \text{mbar cm}$) eine minimale Öffnungsdauer von $20\ \mu\text{sec}$ an. Bei der Abschätzung dieses Wertes wurde angenommen, daß sich das Ventil verzögerungsfrei öffnet und schließt. Dies trifft in der Wirklichkeit nicht zu. Für das in unseren Experimenten verwendete piezoelektrische Ventil betragen die Öffnungs- und Schließzeiten etwa $40\ \mu\text{sec}$ ⁶⁵, was bei der Abschätzung der minimalen Öffnungszeit zu berücksichtigen ist⁶⁶. Tut man dies, so ergibt sich eine minimale Öffnungsdauer von etwa $100\ \mu\text{sec}$. In den Experimenten wurde bei Werten von etwa $200\ \mu\text{sec}$ gearbeitet ($p_0 d = 120\ \text{mbar cm}$).

2. Der effektive Düsendurchmesser⁶⁶

Er ist definiert als der Durchmesser einer Düse für einen kontinuierlichen Strahl, für die sich bei gleichem Reservoirdruck diejenige Intensität ergibt, die im Maximum des Gasimpulses aus einem gepulsten Ventil gemessen wird.

Typische Werte für das Verhältnis von tatsächlichem zu effektivem Düsendurchmesser liegen für piezoelektrische Ventile in der Größenordnung 5 – 7 zu 1⁶⁶. Das liegt daran, daß sich in einem gepulsten Ventil der durch $p_0 d^2$

bestimmte Gasfluß durch die Düse nicht voll entwickeln kann, wenn der Zufluß zur Düsenöffnung durch den Ventilstößel oder den Dichtmechanismus behindert wird (z. B. durch zu geringen Hub des Scheibentranslators).

Nach Andresen⁶⁶ stimmen die experimentell ermittelten Eigenschaften von gepulsten mit denen kontinuierlicher Molekularstrahlen überein, wenn man sich den tatsächlichen durch den effektiven Düsendurchmesser ersetzt denkt. Man kann dann die für kontinuierliche Düsenstrahlen abgeleiteten theoretischen Beziehungen dazu verwenden, deren Eigenschaften vorherzusagen.

4.2.3. AUFBAU DER GEPULSTEN STRAHLQUELLE

Der gepulste Gasstrahl wird mit einem piezoelektrisch betätigten Ventil erzeugt, das im Haus konstruiert wurde und ähnlich aufgebaut ist, wie das von Cross und Valentini beschriebene⁶³. Das Öffnen und Schließen bewirkt ein piezoelektrischer Scheibentranslator. Legt man an diesen eine Spannung, dann dehnt sich die Piezokeramikscheibe geringfügig in Richtung des elektrischen Feldes aus. Da sich ihr Volumen bei der Ausdehnung nicht ändern kann, muß sich ihr Durchmesser verringern, was zu einer Wölbung des Scheibentranslators führt. Die Durchbiegung beträgt bei der maximalen Betriebsspannung von 1000 V etwa 100 μm . Um diese Distanz wird der im Zentrum des Translators angebrachte Dichtungsstempel zurückgezogen und dadurch die Düse in das Vakuum geöffnet.

Eine Ansteuerung mit Rechteckimpulsen variabler Amplitude und Breite erlaubt, die Intensität und Zeitdauer der Gasimpulse zu beeinflussen.

4.2.4. CHARAKTERISIERUNG DES MOLEKULARSTRAHLS

Messung der Strömungsgeschwindigkeit der Stickstoffmoleküle

Eine Abschätzung dieser Größe wird zur Einstellung der Verzögerungszeit zwischen den Triggerimpulsen für die Düse und die Laser benötigt.

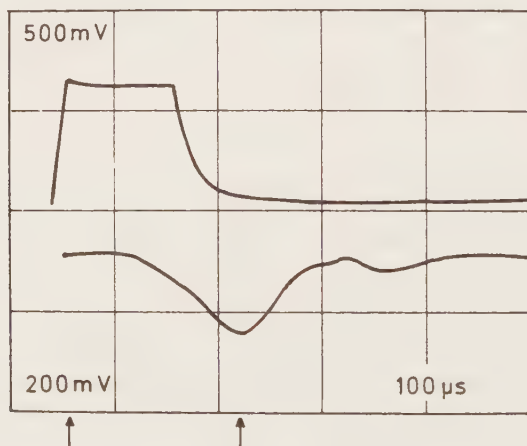


Abb. 4.8: Zeitlicher Verlauf des Gasimpulses aus dem im Experiment verwendeten gepulsten Ventil, der mit einem schnellen Ionisationsmanometer und einem Oszillographen gemessen wurde (untere Spur). Die obere Spur zeigt die Amplitude des an das Ventil gelegten Hochspannungsimpulses (100-fach abgeschwächt).

Die Strömungsgeschwindigkeit wird dadurch ermittelt, daß in zwei verschiedenen Abständen von der Düse das Zeitverhalten der Gasimpulse aus dem gepulsten Ventil mit einem schnellen Ionisationsmanometer gemessen wird. Der

Verlauf eines solchen Signals ist in Bild 4.8 wiedergegeben (untere Spur). Aus den Messungen ergibt sich eine Strömungsgeschwindigkeit von etwa 830 m/sec . Sie stimmt mit dem mit Gleichung (4.2.6) für Zimmertemperatur ($T_0 = 20^\circ\text{C}$) abgeschätzten Wert von 781 m/sec befriedigend überein.

Zur Rotationstemperatur der Moleküle im Düsenstrahl

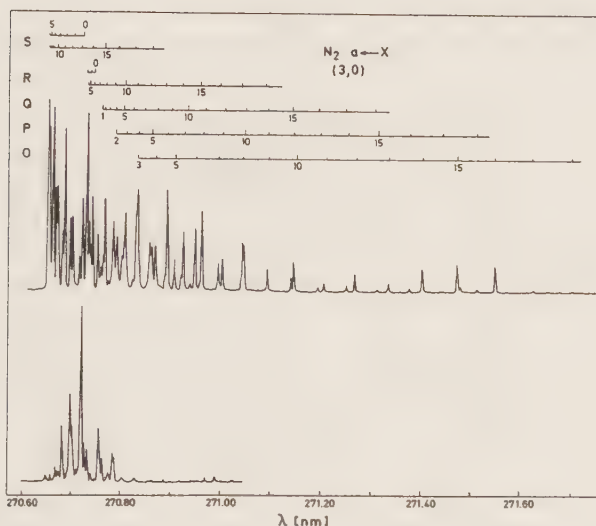


Abb. 4.9: Ionisationsanregungsspektrum von Stickstoffmolekülen in einer Gaszelle (oben, $T \approx 80\text{ K}$) und in einem Überschalldüsenstrahl (unten, $T \approx 15\text{ K}$).

Die Rotationstemperatur von Molekülen in einem Gas läßt sich mit der Methode der resonanzverstärkten Mehrphotonenionisation bestimmen⁶⁷. Das ist sehr schön an den in Bild 4.9 gezeigten Ionisationsanregungsspektren zu sehen, die im

Rahmen der vorliegenden Arbeit gemessen wurden. Das obere Spektrum wurde in einer Zelle ($p_{N_2} = 60 \text{ mbar}$) bei einer Temperatur von etwa 80 K erhalten, das untere am Überschalldüsenstrahl. Aus diesem Spektrum, das deutlich weniger Linien aufweist als das obere, schließt man auf eine Rotationstemperatur von etwa 15 K .

Abhängigkeit der Strahlintensität vom Druck im Reservoir der Düse

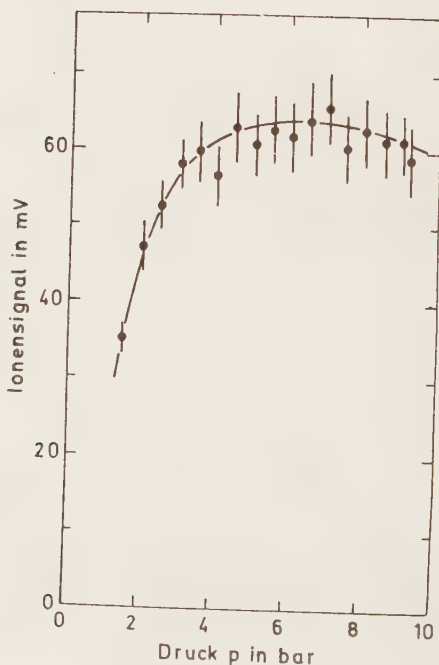


Abb. 4.10: Abhängigkeit des Ionensignals vom Druck im Vorratsbehälter der Düse.

In Bild 4.10 ist diese Abhängigkeit gezeigt. Nachgewiesen wird die Zahl der Ionen, die durch Anregung des Neutralstrahls erhalten werden.

Charakteristisch ist, daß das Signal bei einem Reservoirdruck von 4 – 5 bar in Sättigung geht. Es wurde überprüft, daß keine Sättigung der als Detektor verwendeten Mikrokanalplatte vorliegt. Dieses Ergebnis widerspricht dem Verhalten, das man nach (4.2.12) erwarten würde:

- Die Intensität des Molekularstrahls sollte proportional zum Reservoirdruck sein: $I \propto p_0 \cdot d^2$.
- Das Ionensignal ist nach den im Anhang angegebenen Beziehungen proportional zur Zahl der neutralen Moleküle im Ausgangszustand. Die Zahl der Moleküle im Ausgangszustand nimmt mit zunehmendem Druck aus zwei Gründen zu:
 - (a) Aufgrund der nach der angegebenen Beziehung zunehmenden absoluten Teilchenzahl im Strahl.
 - (b) Bei zunehmendem Druck werden die Moleküle stärker gekühlt. Daher nimmt die Zahl der Moleküle in dem Zustand, von dem aus die Photoanregung erfolgt, zu, auch wenn die Gesamtzahl der Moleküle im Molekularstrahl gleich bleibt.

Für die Sättigung des Signals gibt es zwei mögliche Erklärungen:

1. Im Expansionskanal der Düse bildet sich ein Druckgradient aus. Dieser Sachverhalt bleibt in der theoretischen Behandlung unberücksichtigt^{66,68}.
2. Es kommt zu Stößen mit Molekülen, die vom Abschäler in Richtung der Düse zurückgestreut werden. Sie bewirken, daß die Intensität des Molekularstrahls oberhalb eines bestimmten Drucks von dieser Variablen nicht mehr beeinflusst wird⁵⁹. In diesem Fall müßte allerdings auch die Rotationstemperatur der Moleküle im Strahl aufgrund von Stößen zunehmen. Das konnte in dieser eindeutigen Weise in den Experimenten nicht beobachtet werden.

Aufgrund der gemessenen Druckabhängigkeit wurde in den Experimenten üblicherweise bei einem Druck von etwa 5 bar gearbeitet.

4.3. LASERSYSTEM

Das Lasersystem besteht aus drei gepulsten Farbstofflasern (FL2002, Lambda Physik) und zwei Excimerlasern (EMG 200 und EMG 100, Lambda Physik). Zwei der Farbstofflaser werden vom EMG 200 gepumpt. Beide sind so angeordnet, daß sowohl die optische Weglänge zwischen dem Pump laser und den Farbstofflasern als auch die zwischen letzteren und der Apparatur annähernd gleich lang ist. Einer der Farbstofflaser kann mit Hilfe eines Intracavity-Etalons bei Bedarf spektral eingengt werden (von $0,2\text{ cm}^{-1}$ auf $0,04\text{ cm}^{-1}$).

Der dritte Farbstofflaser wird vom EMG 100 Excimerlaser gepumpt. Alle drei Farbstofflasersysteme sind mit einer computerunterstützten elektronischen Steuerung versehen (FL 582, Lambda Physik), die eine automatische Wellenlängenabstimmung bei vorgegebener Schrittweite innerhalb eines wählbaren Bereichs erlaubt.

Das von den Farbstofflasern emittierte Licht kann, falls erforderlich, mit Hilfe eines KDP- oder eines BBO-Kristalls (unterhalb einer Wellenlänge von 560 nm) frequenzverdoppelt werden. Wird die Wellenlänge des Farbstofflasers geändert, dann übernimmt die elektronische Steuerung auch die zur Erfüllung der Phasenanpassungsbedingung notwendige Einstellung des Neigungswinkels des Kristalls. Zur Trennung des frequenzverdoppelten Lichtes von der Fundamentalen dient eine Anordnung aus vier Pellin-Broca Prismen.

Zeitdauer der Laserimpulse

Die Zeitdauer der Laserimpulse aus den Excimerlasern hängt von der Zusammensetzung der Gasfüllung ab und betrug hier etwa 30 nsec . Die Dauer der Impulse aus den Farbstofflasern ist mit Werten zwischen 10 und 15 nsec etwas kürzer.

Charakterisierung der Laserimpulse

Für die Experimente und deren Interpretation ist es wichtig, sich einen Überblick

über die Eigenschaften der Laserimpulse zu verschaffen. Interessant sind in diesem Zusammenhang:

1. Die spektralen Eigenschaften
2. Das Intensitätsprofil
3. Strukturen im zeitlichen Verlauf

Im Oszillator des Farbstofflasers bildet sich eine longitudinale (und transversale) Modenstruktur heraus^{69,70}. Die mittlere optische Weglänge des Resonators eines FL2002 Farbstofflasers beträgt etwa 34 cm. Der Frequenzunterschied benachbarter Longitudinalmoden ist daher:

$$\Delta \tilde{\nu} = \frac{1}{2L} \approx 0,015 \text{ cm}^{-1}$$

Ohne die Verwendung eines Intracavity-Etalons beträgt die Bandbreite der Emission etwa $0,2 \text{ cm}^{-1}$. In diesem Fall können 20-25 Longitudinalmoden anschwingen. Verringert man die Bandbreite mit Hilfe eines Intracavity-Etalons auf $0,04 \text{ cm}^{-1}$, dann reduziert sich diese Zahl auf 3 - 5.

Die Intensität der anschwingenden Longitudinalmoden fluktuiert von Schuß zu Schuß. Ursache ist das Quantenrauschen, das bei der Ausbildung des Laserprozesses eine Rolle spielt. Ein typisches Spektrum ist in Bild 4.11 gezeigt. Die Abbildung stammt aus einer Publikation von Westling und Mitarbeitern⁶⁹. Die Verhältnisse sind sehr ähnlich zu denen im FL2002 Farbstofflaser, die Ergebnisse daher ohne weiteres übertragbar.

Deutlich ist das Anschwingen von etwa 10 Longitudinalmoden zu sehen. Man bemerkt außerdem, daß sich die Intensität der einzelnen Moden für die beiden Laserschüsse unterscheidet. Eine ausführliche Diskussion bietet die genannte Veröffentlichung.

Die spektrale Struktur der Laserimpulse hat eine zeitliche zur Folge. Die elektrische Feldstärke $\vec{E}$ des Lichtes ist eine lineare Superposition aus den Beiträgen der Feldstärken der anschwingenden Transversal- und Longitudinalmoden. Die Intensität des Lichtes, die mit einem Detektor wie einer Photodiode oder einem Photomultiplier gemessen wird, ist proportional zum zeitlichen Mittelwert des Betragsquadrats der elektrischen Feldstärke⁷¹:

$$I \propto \langle \vec{E}^2 \rangle = \frac{1}{T} \int_t^{t+T} |\vec{E}(t)|^2 dt$$

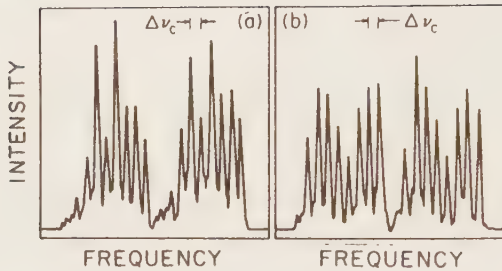


Abb. 4.11: Spektrum zweier Laserimpulse aus einem „grazing incidence“-Farbstofflasersystem (Bandbreite: $\Delta\tilde{\nu} \approx 0,2\text{ cm}^{-1}$, Resonatorlänge: 15 cm), das transversal von einem frequenzverdoppelten Nd:YAG Laser (Impulsdauer: 10 nsec) gepumpt wird; nach Westling, Raymer und Snyder⁶⁹. Das Spektrum wurde mit Hilfe eines Fizeau-Interferometers und einer Diodenzeile gemessen. Es sind jeweils zwei Ordnungen des Fizeau-Interferometers gezeigt. Der Frequenzunterschied benachbarter Longitudinalmoden beträgt $\Delta\tilde{\nu}_C = 0,035\text{ cm}^{-1}$.

T entspricht der Zeitkonstanten des Detektors. Haben nun die Feldstärken zweier oder mehrerer Longitudinalmoden eine Zeit lang eine feste Phasenbeziehung (Kohärenz), dann tauchen im Ausdruck für die Intensität Schwebungsterme auf. Diese bewirken starke zeitliche Schwankungen der Intensität der Emission, wie es in Bild 4.12 zu sehen ist^{72,73}.

Die Fluktuationen erstrecken sich über einen Zeitbereich, der in der Größenordnung der Kohärenzzeit liegt. Diese ist umgekehrt proportional zur Bandbreite. Bei einem Wert von $0,2\text{ cm}^{-1}$ ergibt sich beispielsweise eine Kohärenzzeit von 170 psec und eine Kohärenzlänge von $l = 1/\Delta\tilde{\nu} \approx 5\text{ cm}$.

Das Strahlprofil der in den Experimenten verwendeten Farbstofflaser wird we-

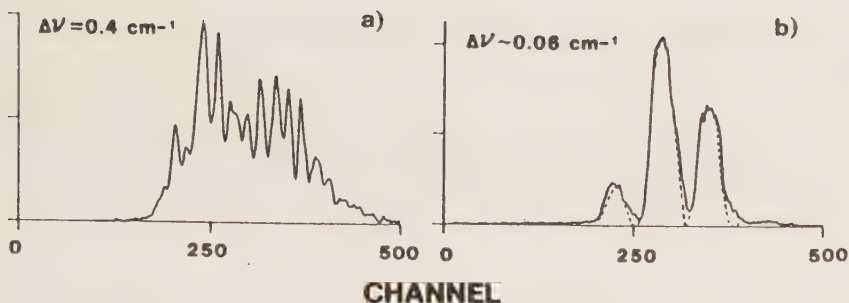


Abb. 4.12: Aufnahmen von Laserimpulsen, die mit einer Schmierbildkamera erhalten wurden; nach King und Cavanagh⁷². a) Impuls aus einem Molelectron DL-14 Farbstofflaser, der transversal von einem XeCl-Excimerlaser gepumpt wird (Linienbreite: $0,3 \text{ cm}^{-1}$. b) wie in a) aber mit einem Intracavity-Etalon im Laserresonator (freier Spektralbereich 1 cm^{-1} , Finesse 15-25). Die gestrichelte Kurve ist das berechnete Detektorsignal für eine Schwebung zweier benachbarter Longitudinalmoden gleicher Intensität (100 Kanäle entsprechen $2,8 \text{ nsec}$).

sentlich durch die transversale Pumpgeometrie beeinflusst. Das Licht des Pump lasers wird mit Hilfe einer Zylinderlinse in die Farbstofflösung fokussiert. Das angeregte Volumen hat einen sehr kleinen, dreieckförmigen Querschnitt ($\approx 1 - 2 \text{ mm}$) und wirkt daher ähnlich wie eine dreieckige Modenblende. Es wird hauptsächlich die TEM_{00} -Mode anschwingen mit einem kleinen Beitrag von Transversalmoden höherer Ordnung.

4.4. DATENERFASSUNG UND DATENAUSWERTUNG

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine rechnergestützte Experimentsteuerung und Datenerfassung aufgebaut. Die „Hardware“ bestand aus einem Mikrocomputer (PDP 11) mit einem CAMAC-Einschubsystem.

EXPERIMENT ZUR RESONANZVERSTÄRKTEN MEHRPHOTONENIONISATION

Zwei Arten von Spektren werden gemessen:

- Anregungsspektren
- Massenspektren

In beiden Fällen wird ein Ionensignal aufgezeichnet, im ersteren Fall als Funktion der anregenden Wellenlänge, im letzteren in Abhängigkeit von der Steuerspannung für den Sektormagneten

Eine Messung läuft folgendermaßen ab: aufgezeichnet wird ein Signal, das proportional zur Zahl der bei einem Laserschuss erzeugten Ionen ist, in Abhängigkeit von der jeweiligen Variablen. Die Variablen können technisch bedingt nicht kontinuierlich verändert werden, sondern nur in bestimmten kleinsten Inkrementen. Diese betragen bei einem „Wellenlängenscan“ etwa 10^{-3} nm (bzw. $0,2 \cdot 10^{-3} \text{ nm}$ bei Verwendung eines Intracavity-Etalons), bei einem „Massenscan“ etwa $0,5 \text{ mV}$. Bei festgehaltenem Wert der Meßvariablen werden für eine vorgegebene Zahl von Laserimpulsen die in Tab. 3 aufgeführten Größen erfaßt und anschließend gemittelt. Zweierlei hat man zu bedenken:

1. Die Zahl der bei einem Laserimpuls erzeugten Ionen schwankt von Schuß zu Schuß um etwa 30%, die Energie der Laserimpulse dagegen nur um etwa 5 – 7 %. Der mittlere Fehler des Mittelwertes verringert sich um $\sqrt{n}$, wobei n die Zahl der Schüsse ist.
2. Wird die Zahl der Schüsse zu hoch gewählt, dann wird die Meßzeit zu groß, was wegen der in manchen Fällen sehr begrenzten Lebensdauer der Farb-

stofflösungen Probleme bereitet.

Als guter Kompromiß hat sich eine Mittelung über 10 – 20 Laserimpulse herausgestellt.

Ist die vorgegebene Zahl von Laserimpulsen erreicht, dann wird die jeweilige Meßvariable geändert.

Tab. 3: Überblick über die während eines Experimentes bei einem Laserimpuls zu messenden Größen. Mit angegeben sind die verwendeten Aufnehmer, das von diesen ausgegebene Meßsignal bzw. Datenformat sowie die CAMAC-Module, die zur Erfassung dieses Signals dienen

Meßgröße	Aufnehmer			CAMAC-
	Meßfühler	Meßumformung	Meßsignal	Einschub
Zahl der Ionen	Mikrokanalplatte	Boxcar-Integrator	Spannung (analog)	ADC
Laserenergie	Pyroelektrischer Detektor	Energiemeßgerät	BCD-Zahl (digital)	Ein-/Aus- gaberegister
Wellenlänge bzw. Magnetstrom	Wird vom Steuerrechner ausgegeben		Spannung (analog)	ADC

Hardware der Steuerung und Datenerfassung

Als Mikrocomputer wird eine PDP 11 mit 128 KByte Kernspeicher verwendet. Eine 30 MByte Festplatte und eine 2MByte Wechseldiskette dienen als Massenspeicher. Über vier RS 232 C Schnittstellen sind zwei Terminals mit Farbgraphikkarten, ein Plotter und ein Drucker angeschlossen. Die Kopplung des Experimentes an den Rechner erfolgt über ein CAMAC-System. Folgende Einschübe werden verwendet:

1. Ein Analog-Digital Wandler (LeCroy, Modell 2232 A) mit 32 Kanälen und einer Auflösung von 12 Bit. Das Gerät wird eingesetzt zur:

- (a) Erfassung der Zahl der erzeugten Ionen
 - (b) Messung der Wellenlänge des Farbstofflasers
2. Ein Digital-Analog Wandler (EG&G-ESN, Modell DA 16-4) mit vier Kanälen und einer Auflösung von 16 Bit, der die Steuerspannung zur Einstellung des Magnetfeldes im Massenfilter liefert.
 3. Ein Impulsverzögerungsgerät (LeCroy, Modell 2323 A), das zur Synchronisierung von Triggerimpulsen für die gepulste Düse und für den Excimerlaser dient.
 4. Ein Ein-/Ausgaberegister (DSP, Modell I/O 612) zur Erfassung der Laserenergie, die als BCD (binary coded decimal) - kodierte Zahl vom Energiemeßgerät ausgegeben wird.
 5. Ein Ein-/Ausgaberegister (Kinetic Systems, Modell 3060). Dieser Einschub wird für die Synchronisierung der kommerziellen Steuerung für die Farbstofflaser mit dem Datenerfassungsprogramm benötigt.

Bei der Entwicklung der für die Datenerfassung benötigten Programme wurde folgendes berücksichtigt:

1. Sie sind modular aufgebaut.
2. Durch Verwendung von Blockstrukturen werden die Programme übersichtlich strukturiert.
3. Durch die Steuerung des Programmablaufs über „Menüs“ wird versucht, die Programme benutzerfreundlich zu schreiben.

Für jedes Erfassungs- wurde ein Auswertungsprogramm verfaßt, das die Daten aus den auf der Festplatte abgespeicherten Dateien liest, sie in wählbaren Maßstäben auf dem Graphikbildschirm darstellen und gegebenenfalls auf dem Plotter ausgeben kann.

Die Programmpakete sind so umfangreich, daß der für sie zur Verfügung stehende Speicherplatz von 64 KByte nicht ausreicht. Daher müssen die „Overlay“-Technik und virtuelle Felder verwendet werden. Bei der „Overlay“-Technik werden jeweils nur die aktuell benötigten Programmteile in den Speicher geladen. Benutzt man virtuelle Felder, so kann man auf Speicherplatz außerhalb des für Programme erlaubten Speicherbereichs von 64 KByte zurückgreifen. Alle Programme wurden

umfangreichen Tests unterzogen, um mögliche Fehler zu ermitteln und zu beheben.

Zeitliche Reihenfolge der Steuerimpulse

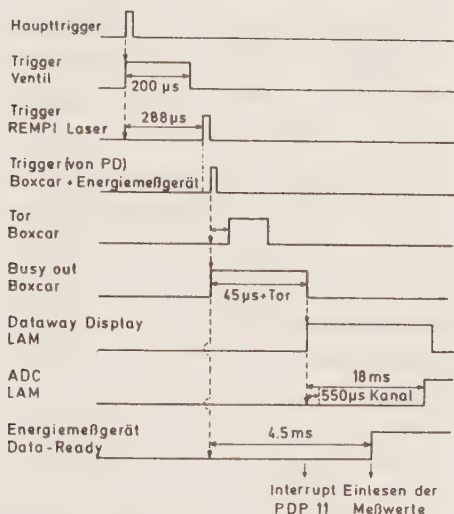


Abb. 4.13: Zeitliche Reihenfolge der im Experiment auftretenden Impulse (REMPI-Laser: Laserimpulse, die die Moleküle ionisieren; LAM: „Look at me“-Signal vom CAMAC-Modul, das zur Auslösung eines „interrupts“ im Mikrocomputer dient; ADC: Analog/Digital Wandler; PD: schnelle Photodiode).

Der Rechner muß in genau definierter zeitlicher Reihenfolge die Strahlquelle und die Laser ansteuern und, sobald sie bereitstehen, die Daten aus den einzelnen CAMAC-Einschüben übernehmen. Die Reihenfolge der Impulse ist in Bild 4.13

schematisch dargestellt. Besonders zu beachten ist:

1. Damit Laser- und Gasimpulse zeitlich zusammentreffen, ist eine Verzögerung von etwa $300\ \mu\text{sec}$ zwischen den jeweiligen Triggersignalen nötig. Diese Zeit ist im wesentlichen bedingt durch die Zeit, die das Ventil zur vollständigen Öffnung benötigt, und die Flugzeit der Moleküle bis zum Ionisationsvolumen.
2. Die Synchronisation der Datenerfassung mit dem Experiment erfolgt durch ein Signal, das eine schnelle Photodiode abgibt, sobald ein Laserimpuls aus dem Farbstofflaser eintrifft. Dieses triggert einen Boxcar-Integrator, der in der „Sample and Hold“-Betriebsart das Ionensignal über die Dauer der „gate width“ mittelt. Sobald das Signal am Ausgang des Integrators stabil ist, fällt die Spannung an dessen „Busy-Out“-Buchse von 5 auf 0 V, was einen „Interrupt“ im Mikrocomputer auslöst. Dadurch wird dem Datenerfassungsprogramm mitgeteilt, daß gültige Daten anliegen. Gleichzeitig mit der Auslösung des „Interrupts“ wird der Analog-Digital-Wandler gestartet, der die Spannung am Ausgang des Boxcar-Integrators (und im Fall eines Anregungsspektrums zusätzlich die Wellenlänge) erfaßt. Die erste Information, die eingelesen wird, ist die Laserenergie. Anschließend wird das Ionensignal (und bei der Messung eines Anregungsspektrums die Wellenlänge) gelesen. Die Zeit, die der Analog-Digital Wandler benötigt, um die Spannung, die an einem Kanal anliegt, umzuwandeln ($550\ \mu\text{sec}$), ist bereits verstrichen, wenn das Programm die Laserenergie übernommen hat.

Danach wird entweder derselbe Zyklus von neuem durchlaufen oder es wird die Meßvariable um einen Schritt geändert.

EXPERIMENT ZUR MESSUNG DER LASERINDUZIERTEN FLUORESCENZ

Eine Messung läuft folgendermaßen ab. Die Molekülonen werden durch einen Laserimpuls erzeugt. Etwa $30\ \text{nsec}$ später regt ein zweiter Laserimpuls die Ionen zur Fluoreszenz an. Mit einem Photovervielfacher und einem Photonenzähler werden etwa $150\ \text{nsec}$ lang die Fluoreszenzphotonen gezählt. Deren Zahl wird in

Abhängigkeit von der Wellenlänge des zweiten Laserstrahls registriert. In dieser Messung hat der Rechner nur steuernde Funktionen. Der für die Datenaufnahme wesentliche Photonenzähler stand uns nur sehr kurze Zeit zur Verfügung, so daß die Erstellung auf ihn zugeschnittener Erfassungsprogramme nicht lohnend schien.

Tab. 4: Überblick über die während eines Experimentes bei einem Laserimpuls zu messenden Größen. Mit angegeben sind die verwendeten Aufnehmer und das von diesen ausgegebene Meßsignal bzw. Datenformat. Zur Darstellung dient ein x-y-Schreiber.

Meßgröße	Aufnehmer			Schreiber
	Meßfühler	Meßumformung	Meßsignal	
Zahl der Photonen	Photovervielfacher	Vorverstärker Photonenzähler	Spannung (analog)	y-Achse
Wellenlänge	Wird vom Steuerrechner ausgegeben		Spannung (analog)	x-Achse

Die während eines Laserimpulses gemessenen Größen sind in Tab. 4 aufgeführt. Die Zahl der Photonen wird mit Hilfe des Photonenzählers über 100 Laserschüsse gemittelt, um ein ausreichendes Signal/Untergrund Verhältnis zu erhalten. Beim Einsatz eines Photonenzählers hat man folgendes zu beachten:

1. Die Zahl der pro Laserimpuls mit dem Photovervielfacher gemessenen Fluoreszenzphotonen darf nicht zu hoch sein, um diesen nicht zu sättigen. Der Zeitunterschied zwischen dem Eintreffen zweier Photonen sollte über 100 nsec liegen, da sonst der Zähler das zweite Photon nicht nachweisen kann. Vor jedem Experiment wurde überprüft, daß diese Bedingung erfüllt ist.
2. Die Versorgungsspannung für den Photovervielfacher und die Diskriminatorschwelle des Photonenzählers müssen sorgfältig gewählt werden. Erstere muß so hoch sein, daß die Amplitude eines durch ein Photon ausgelösten Spannungsimpulses größer ist als die der Störimpulse, die durch das Rau-

schen des Photovervielfachers oder durch elektromagnetische Einstreuungen verursacht werden. Die Diskriminatorschwelle wird so eingestellt, daß sie unter der Amplitude der durch die Photonen ausgelösten Spannungsimpulse liegt, aber über der der Störimpulse.

Zeitliche Reihenfolge der Impulse

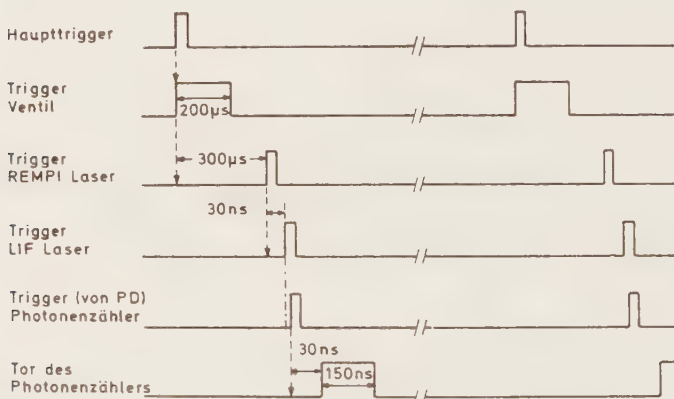


Abb. 4.14: Zeitliche Reihenfolge der im Experiment auftretenden Impulse (REMPI-Laser: Laserimpuls, der die Moleküle ionisiert, LIF-Laser: Laserimpuls, der die Ionen zur Fluoreszenz anregt, PD: schnelle Photodiode).

Ebenso wie bei den Experimenten zur resonanzverstärkten Mehrphotonenionisation ist auch hier die zeitliche Reihenfolge der verschiedenen Impulse zu beachten. Sie ist in Bild 4.14 schematisch dargestellt.

Wichtig ist die Synchronisation der Laserimpulse mit den Gasimpulsen.

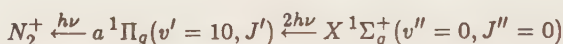
Außerdem sollen der ionisierende und der die Ionen zur Fluoreszenz anregende Laserimpuls etwa 30 nsec gegeneinander verzögert sein, damit die Erzeugung der Ionen zeitlich von der Messung der Zustandsbesetzung getrennt ist. Dies wird überprüft, in dem Impulse aus den beiden Farbstofflasern mit Hilfe von Strahlteilern auf eine schnelle Photodiode gelenkt werden.

Um Streulicht zu unterdrücken, das durch den Laserimpuls verursacht wird, der die Ionen zur Fluoreszenz anregt, wird der Photonenzähler erst etwa 30 nsec nach dessen Ende gestartet. Bei der Einstellung der Verzögerungszeit für das Tor des Photonenzählers hat man auch zu beachten, daß die Laufzeitverzögerung im Photovervielfacher etwa 30 nsec beträgt.

5. Experimentelle Ergebnisse

5.1. ZUSTANDSSELEKTIVE EINFARBENIONISATION

Wählt man den $a^1\Pi_g(v=10)$ - Zustand des Stickstoffmoleküls als Zwischenzustand für die $(2+1)$ -resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation entsprechend dem Schema:



dann lassen sich mit Photonen einer Frequenz Stickstoffionen im $X^2\Sigma(v=0)$ - Zustand erzeugen. Das liegt daran, daß in diesem Fall die Summe der Energien der drei für die Ionisation benötigten Photonen nur geringfügig größer ist als die Ionisierungsenergie.

In Bild 5.1 sind zwei Ionisationsanregungsspektren für die resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation über diesen Zwischenzustand gezeigt. Die Breite der Linien in den beiden Spektren ist im wesentlichen durch die Bandbreite der Laser gegeben, die $0,2\text{ cm}^{-1}$ in Bild 5.1 (a) und $0,04\text{ cm}^{-1}$ in Bild 5.1 (b) beträgt. Die Zuordnung der Linien erfolgt mit Hilfe der Molekülkonstanten aus einer Veröffentlichung von Vanderslice und Mitarbeitern⁷⁴. Die in den Experimenten verwendete Düse hat einen Durchmesser von $0,2\text{ mm}$. Der Druck in deren Reservoir beträgt etwa 5 bar . Die Energie der Laserimpulse liegt bei $500\text{ }\mu\text{J}$ bei einer Impulsdauer von etwa 10 nsec . Zur Fokussierung des Laserstrahls wird eine Plankonvexlinse mit einer Brennweite von 200 mm verwendet.

Das Signal ist proportional zur Anzahl der bei einem Laserimpuls erzeugten Ionen und stellt einen Mittelwert über 10 Laserschüsse dar. Die Asymmetrie der Linien in Bild 5.1 (a) ist nicht real. Sie ist dadurch verursacht, daß die Wellenlänge aus technischen Gründen bei den in den Experimenten verwendeten Farbstofflasern nicht kontinuierlich geändert werden konnte, sondern nur in Schritten von jeweils $1,68 \cdot 10^{-3}\text{ nm}$. Aufgrund dieser endlichen Schrittweite entfallen jeweils etwa 5 Meßpunkte auf jede der Linien. Da es in diesem Experiment nicht auf eine

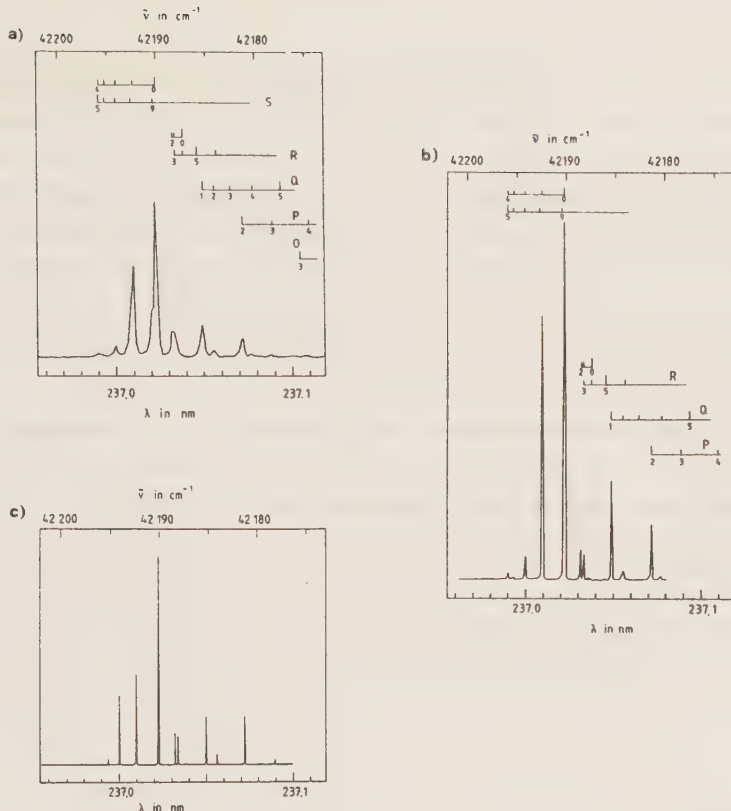
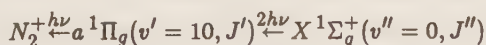


Abb. 5.1: $(2+1)$ -resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation von Stickstoff nach dem Ionisationsschema



Die Energie der Laserimpulse beträgt etwa $500 \mu\text{J}$. Zur Fokussierung wird eine $f = 200 \text{ mm}$ -Plankonvexlinse verwendet. Die Linienbreite ist im wesentlichen durch die Bandbreite der Laserimpulse von etwa $0,2 \text{ cm}^{-1}$ (a) bzw. $0,04 \text{ cm}^{-1}$ (b) begrenzt. (c) Simulation des Spektrums mit einer Linienbreite von $0,04 \text{ cm}^{-1}$. Als Linienform wurde ein Gauss-Profil angenommen. Die Zuordnung der Linien erfolgt nach einer Veröffentlichung von Vanderslice und Mitarbeitern⁷⁴.

genaue Vermessung der Linienbreite ankam, wurden diese durch Geraden verbunden. Im Spektrum, das in Bild 5.1 (b) gezeigt ist, ist die Schrittweite kleiner, sie beträgt $2,9 \cdot 10^{-4} \text{ nm}$. In Bild 5.1 (c) ist die Simulation des Ionisationsanregungsspektrums bei einer Linienbreite von $0,04 \text{ cm}^{-1}$ wiedergegeben. Die Intensitäten der Rotationslinien wurden mit der im Anhang angegebenen Beziehung (A.5) berechnet; für die Berechnung der Linienpositionen wurden die von Vanderslice et. al.⁷⁴ angegebenen Molekülkonstanten verwendet. Die Positionen der Linien stimmen sehr gut mit dem Experiment überein, was für deren Intensitäten nicht gesagt werden kann. Das kann zwei Ursachen haben:

1. Die Intensitäten unterliegen starken Schwankungen von Laserimpuls zu Laserimpuls (etwa 30 – 40 %). Da das Signal über 10 Ereignisse gemittelt ist, beträgt der Fehler bei der Messung der Intensität etwa 15 %.
2. Die Beziehung (A.5) für die Intensitäten der Rotationslinien des Zweiphotonenübergangs zum resonanten Zwischenzustand ist nur näherungsweise gültig. Dafür spricht, daß sowohl Ebata und Mitarbeiter⁷⁵ als auch Bruno und Mitarbeiter⁶⁷ Abweichungen von den vorhergesagten Intensitäten beobachten.

Verzweigungen im ionisierenden Schritt

In Bild 4.5 ist ein Massenspektrum gezeigt wie es als Folge der (2+1)-resonanzverstärkten Mehrphotonenionisation des Stickstoffmoleküls über den $a^1\Pi_g(v=10)$ -Zustand erhalten wird. Aufgetragen ist ein Signal, das proportional zur Zahl der erzeugten Ionen ist, gegen die Steuerspannung für das Massenfilter. Energie und Dauer der Laserimpulse betragen etwa $500 \mu\text{J}$ bzw. $\tau_L = 10 \text{ nsec}$ (Fokussierung mit einer $f = 200 \text{ mm}$ -Linse).

Deutlich sind zwei Linien zu unterscheiden, die den Massen für das N^+ - und das N_2^+ -Ion zugeordnet werden können. Deren Intensitätsverhältnis beträgt etwa 1 : 10. Bei der Ionisation entstehen offensichtlich auch N^+ -Ionen. Das deutet, wie im folgenden dargelegt wird, auf einen zusätzlichen Kanal bei der Ionisation hin.

Folgende Beobachtungen sind für eine Interpretation der N^+ -Linie im Massenspektrum wichtig:

1. Das Verhältnis der Linienintensitäten im Spektrum läßt sich auf etwa 1:1 erhöhen, wenn man bei gleicher Laserenergie eine $f = 75\text{ mm}$ -Linse zur Fokussierung der Laserimpulse verwendet, die Intensität im Fokus also etwa um einen Faktor 7 steigert.
2. N^+ wird auch bei der Einfarbenionisation über die Zustände $a^1\Pi_g(v = 8, 9)$ beobachtet. In beiden Fällen ist dessen Signal im Massenspektrum auch bei niedrigen Laserintensitäten ($f = 75\text{ mm}$ -Linse, $E_L \approx 50\text{ }\mu\text{J}$) vergleichbar mit dem der N_2^+ -Linie. Dagegen werden bei der Ionisation über die $a^1\Pi_g(v = 2, 3, 4)$ -Zustände auch bei hohen Laserintensitäten ($f = 200\text{ mm}$ -Linse, $E_L \approx 1,5\text{ mJ}$) keine N^+ -Ionen beobachtet. Bei der über die zuletzt genannten Resonanzen verlaufenden Ionisation sind insgesamt vier Photonen, d. h. $(2+2)$ aufzubringen.
3. Die Anregungsspektren für N_2^+ und N^+ zeigen die gleichen Linien, die dem jeweiligen Zwischenzustand $a^1\Pi_g$ zugeordnet werden können.
4. Das Anregungsspektrum des atomaren Ions zeigt keine zusätzlichen Linien.

Für die Erzeugung der N^+ -Ionen gibt es zwei mögliche Erklärungen:

1. Zustände oberhalb des $a^1\Pi_g(v = 6)$ - Zustandes im Molekül prädissoziieren⁵⁸ (vgl. Anhang). Die Prädissoziation ist allerdings so schwach, daß sie beispielsweise in den von Vanderslice und Mitarbeitern⁷⁴ gemessenen Absorptionsspektren nicht durch eine Linienverbreiterung nachgewiesen werden konnte (die Prädissoziation macht sich nur in Emissionsspektren bemerkbar). Die bei der Prädissoziation entstehenden Stickstoffatome könnten dann durch nichtresonante Mehrphotonenionisation ionisiert werden (die Ionisierungsenergie liegt bei etwa $14,53\text{ eV}$ ⁵⁴).

Diese Möglichkeit scheidet jedoch als Erklärung aus, da, wie in Kapitel 2 dargelegt ist, die Intensität der Laserimpulse für diese Form der Anregung nicht ausreicht.

2. Bei der $(2+2)$ -resonanzverstärkten Mehrphotonenionisation über die Zustände $a^1\Pi_g(v = 8, 9)$ werden N_2^+ -Ionen in hohen Energiezuständen er-

zeugt (im Fall der Ionisation über den $a^1\Pi_g(v = 8)$ Zustand entspricht $4h\nu \approx 20,21\text{eV}$ und $5h\nu \approx 25,27\text{eV}$). Die Absorption eines weiteren Photons führt zur Dissoziation in ein neutrales Stickstoffatom und ein N^+ -Ion. Dazu sind, ausgehend vom Grundzustand des Stickstoffmoleküls, $24,3\text{eV}$ aufzubringen⁷⁶.

Anhand des im Anhang wiedergegebenen Potentialkurvenschemas kann man erkennen, daß dies im Fall der (2+2)-resonanzverstärkten Mehrphotonenionisation über die Zustände $a^1\Pi_g(v = 2, 3, 4)$ aus energetischen Gründen nicht möglich ist (im Fall der Ionisation über den $a^1\Pi_g(v = 4)$ -Zustand ist $4h\nu \approx 19,10\text{eV}$ und $5h\nu \approx 23,87\text{eV}$).

Das in den letzten Abschnitten Gesagte illustriert ein grundsätzliches Problem aller Multiphotonenexperimente, nämlich das einer ungenügenden Kontrolle über die Laserintensität. Die Wahrscheinlichkeit, n Photonen zu absorbieren, ist zwar in exponentieller Weise (siehe Kapitel 2) von der Lichtintensität abhängig, jedoch verhindern unvermeidliche Schuß-zu-Schuß Fluktuationen in der Emission des Lasers, daß Anregungsprozesse von höherer als der gewünschten Ordnung gänzlich unterdrückt werden können. Daher liegt es nahe, daß es bei der Ionisation über den $a^1\Pi_g(v = 10)$ -Zustand mehr als einen Kanal gibt:

1. die (2+1)-resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation:

Hierbei werden Ionen im Schwingungsgrundzustand erzeugt wie in Abschnitt 5.3 nachgewiesen wird.

2. die (2+2)-resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation:

Dabei werden Ionen in höheren Energieniveaus erzeugt, die gegebenenfalls durch Absorption eines zusätzlichen Photons dissoziiert werden können. Welche Zustände dabei besetzt werden, läßt sich nicht ohne weiteres vorher-sagen, da im ionisierenden Schritt zufällige Resonanzen auftreten können⁷⁷.

Die Vierphotonenanregung kann zwar nicht unterdrückt werden, doch leuchtet ein, daß das Verzweungsverhältnis zugunsten des (2+1)-Übergangs zunimmt, wenn man die Intensität der Laserimpulse verringert. Im Fall der durchgeführten Experimente wurde dieser Parameter so eingestellt, daß sich für die Intensitäten

der N^+ - und N_2^+ -Linien im Massenspektrum, wie in Bild 4.5 gezeigt, ein Verhältnis von etwa 1:10 ergab.

5.2. ZUSTANDSSELEKTIVE ZWEIFARBENIONISATION

Ziel dieser Experimente war es, die Durchführbarkeit eines neuartigen Zweifarben-Doppelresonanzschemas zur Erzeugung von Stickstoffionen durch resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation zu demonstrieren.

Ionen lassen sich in ausgewählten vibronischen Zuständen präparieren, wenn man als Zwischenzustand für die resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation einen Rydbergzustand wählt, der zum gewünschten elektronischen Zustand im Ion konvergiert (vgl. Kapitel 2). Da die Potentialkurven des Rydbergzustandes und dieses ionischen Zustandes definitionsgemäß sehr ähnlich sind, sollte nach dem Franck-Condon-Prinzip bei einer Einphotonenionisation von diesem Zustand aus hauptsächlich derjenige Schwingungszustand im Ion besetzt werden, der dieselbe Schwingungsquantenzahl hat wie der Zwischenzustand (vgl. Kapitel 2).

Im Fall des Stickstoffmoleküls gibt es allerdings eine Ausnahme. Die in Frage kommenden Rydbergzustände $c_3 \, ^1\Pi_u$ und $c'_4 \, ^1\Sigma_u^+$ sind durch benachbarte Zustände gestört. Pratt und Mitarbeiter konnten mit der Methode der Photoelektronenspektroskopie zeigen, daß bei einer Einfarben-(3+1)-resonanzverstärkten Mehrphotonenionisation über diese Zustände nicht nur der vom Franck-Condon-Prinzip vorhergesagte Schwingungszustand im Ion besetzt wird, sondern zusätzlich auch energetisch höher liegende Zustände⁴¹.

Eine genaue Analyse legt allerdings nahe, daß es dennoch möglich sein sollte, Stickstoffionen in ausgewählten Quantenzuständen zu erzeugen. Voraussetzung ist, daß man bei der resonanzverstärkten Mehrphotonenionisation über die Rydbergzustände $c_3 \, ^1\Pi_u$ und $c'_4 \, ^1\Sigma_u^+$ im letzten Anregungsschritt gerade die Energiedifferenz zum gewünschten ionischen Zustand zuführt. Das gelingt, wenn man sich in einem Zweifarben-Doppelresonanzexperiment eines weiteren resonanten Zwischenzustandes bedient. Dies zu demonstrieren war das Ziel des Experimentes.

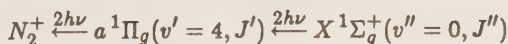
5.2.1. PRÄPARATION VON STICKSTOFFIONEN IM SCHWINGUNGSGRUNDZUSTAND

Der $a^1\Pi_g(v = 4, J = 2)$ -Zustand als erster resonanter Zwischenzustand

Das Schema der Anregung ist in Bild 5.2 veranschaulicht. Durch Zweiphotonenabsorption wird ein Rotationsniveau im ersten resonanten Zwischenzustand ($a^1\Pi_g(v = 4)$) besetzt. Die Absorption weiterer Photonen gleicher Energie kann über die Laserintensität zwar minimiert, aber nicht vollständig unterdrückt werden. Das so entstehende Untergrundsignal dient zur Wellenlängenkalibrierung des Lasers, der den ersten Anregungsschritt pumpt. Ein weiterer Laserimpuls bewirkt, ausgehend vom a -Zustand, über ein zweites resonantes Zwischenniveau die Zweiphotonenionisation. Gemessen wird das Ionensignal in Abhängigkeit von der Wellenlänge dieses Lasers. Immer, wenn sie mit der für einen erlaubten Übergang von $a^1\Pi_g$ zu diesem Zustand zusammentrifft, ergibt sich eine Linie im Spektrum. Angaben zur Spektroskopie der beteiligten Zustände findet man im Anhang.

1. Einfarbenionisation über den ersten resonanten Zwischenzustand:

In Bild 5.3 ist ein Ionisationsanregungsspektrum für die (2+2)-resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation von Stickstoff über den $a^1\Pi_g(v = 4)$ -Zustand nach dem Ionisationsschema:



gezeigt. Die Zuordnung der Linien erfolgt nach einer Veröffentlichung von Vanderslice und Mitarbeitern⁷⁴. Die Linienbreite ist durch die Bandbreite der Laserimpulse begrenzt. Das Anregungsspektrum dient dazu, die Wellenlänge des Laserstrahls auf den S_0 -Übergang zum resonanten Zwischenzustand abzustimmen.

2. Die höheren resonanten Zwischenzustände:

Die Wellenlänge des ersten Laserstrahls wird auf den S_0 -Übergang zum ersten resonanten Zwischenzustand $a^1\Pi_g(v = 4, J = 2)$ abgestimmt. Gemessen wird die Zahl der erzeugten Ionen in Abhängigkeit von der Wellenlänge des zweiten Laserstrahls (Bandbreite $\Delta\tilde{\nu} = 0,2\text{ cm}^{-1}$, Impulsdauer

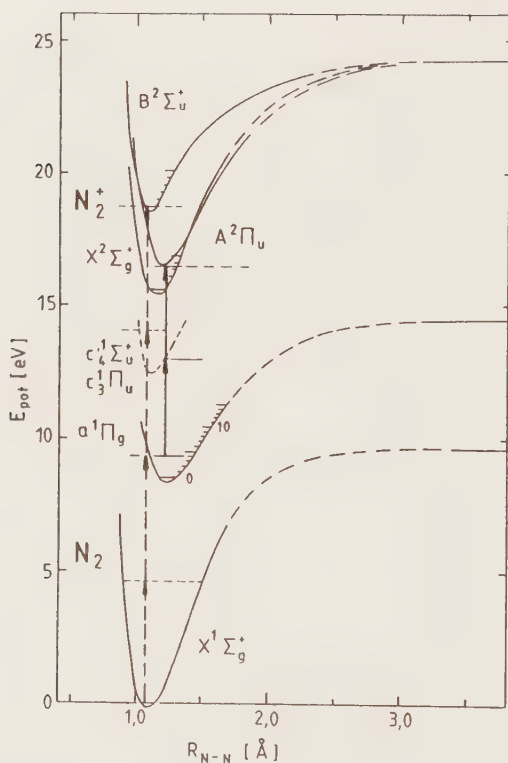


Abb. 5.2: Ausschnitt aus dem Potentialkurvenschema für das Stickstoffmolekül, der das Prinzip der Experimente zeigt. Eingezeichnet ist die $(2+2)$ -resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation über den $a^1\Pi_g(v=4)$ -Zustand (gestrichelt), die Anlaß zu einem Untergrundsignal gibt, und die Ionisation über den zweiten resonanten Zwischenzustand (durchgezogen). Deutlich ist zu sehen, daß dabei die Ionen mit geringer Überschußenergie entstehen.

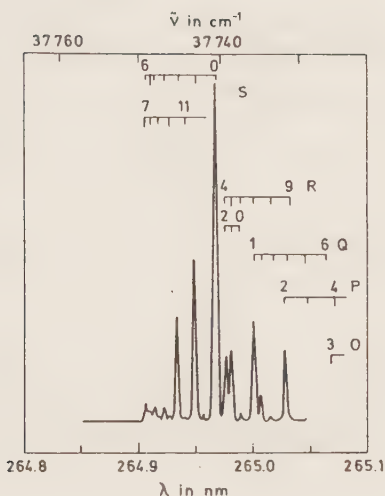
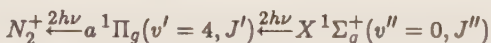


Abb. 5.3: $(2+2)$ -resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation von Stickstoff nach dem Ionisationsschema



Anhand dieses Spektrums wird der Laser auf den ersten resonanten Zwischenzustand abgestimmt.

10 nsec), der kollinear zum ersten Laserstrahl in die Apparatur fokussiert wird (Brennweite der Linse: $f = 350 \text{ mm}$). Die Brennweite der eingesetzten Plankonvexlinse ist wegen der Dispersion des Brechungsindizes für die beiden Wellenlängen verschieden. Im Experiment wird die Position der Linse so gewählt, daß der Brennpunkt für den ersten Strahl im Molekularstrahl liegt, während der zweite im Ionisationsvolumen leicht defokussiert ist. Die Impulse aus den beiden Farbstofflasern sind nicht gegeneinander verzögert.

In Bild 5.4 ist das gemessene Zweifarbenspektrum gezeigt. Im Wellenlängenbereich zwischen 345 nm und 349 nm werden drei Übergänge beobachtet, die den zwei Rydbergzuständen $c_3 \, {}^1\Pi_u(v = 0)$ und $c'_4 \, {}^1\Sigma_u^+(v = 0)$ sowie einem

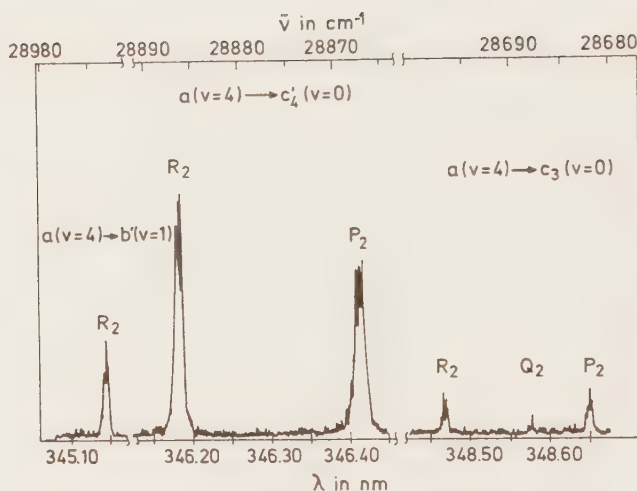
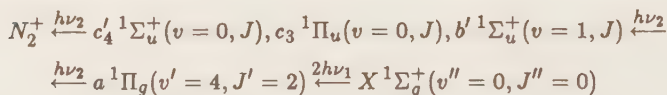


Abb. 5.4: Zweifarbenionisationsspektrum von Stickstoff nach dem Ionisationsschema:



Die Wellenlänge des ersten Lasers ist fest auf den S_0 -Übergang zum ersten resonanten Zwischenzustand $a \, ^1\Pi_g(v=4, J=2)$ abgestimmt. Die Energie der Laserimpulse beträgt 2 mJ. Eine $f = 350$ mm Linse dient zur Fokussierung der Laserimpulse. Aufgetragen ist die Zahl der erzeugten Ionen gegen die Wellenlänge des zweiten Lasers.

Valenzzustand $b' \, ^1\Sigma_u^+(v=1)$ zugeordnet werden können. Angaben über die Spektroskopie dieser Zustände findet man im Anhang.

Wie schon erwähnt, wird die Wellenlänge des ersten Lasers auf die Wellenlänge des S_0 -Übergangs zum ersten resonanten Zwischenzustand

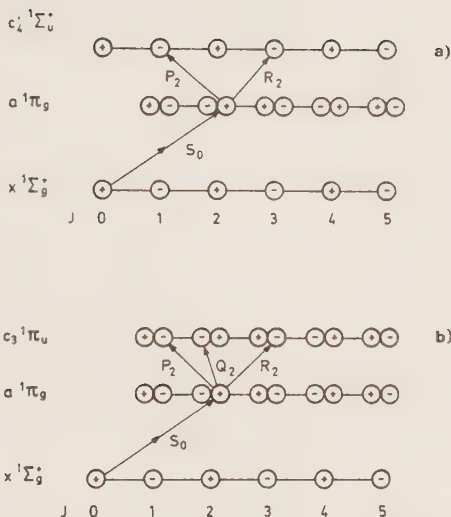


Abb. 5.5: Herzberg-Diagramme, die die Paritätsauswahlregeln für das Doppelresonanzexperiment zeigen; nach Ebata, Fuji und Ito⁷⁵:

a) $c'_4 \ 1\Sigma_u^+ \xleftarrow{h\nu_2} a \ 1\Pi_g \xleftarrow{2h\nu_1} x \ 1\Sigma_g^+$ -Übergang.

b) $c_3 \ 1\Pi_u \xleftarrow{h\nu_2} a \ 1\Pi_g \xleftarrow{2h\nu_1} x \ 1\Sigma_g^+$ -Übergang.

$a \ 1\Pi_g(v=4, J=2)$ abgestimmt. Aufgrund der Paritätsauswahlregel $+\leftrightarrow +$ für einen Zweiphotonenübergang wird dabei das $J=2(+)$ -Niveau besetzt. Aufgrund der Einphotonenparitätsauswahlregel $+\leftrightarrow -$ treten beim nachfolgenden $c'_4 \ 1\Sigma_u^+(v=0) \leftarrow a \ 1\Pi_g(v=4, J=2)$ -Übergang ein P- und ein R-Zweig auf. Beim $c_3 \ 1\Pi_u(v=0) \leftarrow a \ 1\Pi_g(v=4, J=2)$ -Übergang erscheint zusätzlich ein Q-Zweig. Das läßt sich verstehen, da im Fall des $c_3 \ 1\Pi_u$ -Zustandes für jede Rotationsquantenzahl J zwei entartete Niveaus unterschiedlicher Parität existieren, die den Π_u^+ - und Π_u^- -Zuständen entsprechen. Obwohl die Zweige etwa gleiche Intensität aufweisen sollten (die Hönl-London-Faktoren findet man in einem Buch von Herzberg⁷⁸), ist in

Bild 5.4 die Intensität des Q-Zweiges kleiner als die des P- beziehungsweise R-Zweiges. Die Paritätsauswahlregeln für das Doppelresonanzexperiment lassen sich sehr gut mit Hilfe des Herzberg-Diagramms, das in Bild 5.5 gezeigt ist, verdeutlichen.

Der $a^1\Pi_g(v = 1, J = 2)$ -Zustand als erster resonanter Zwischenzustand

Ein ähnliches Zweifarbenspektrum wurde von Ebata und Mitarbeitern publiziert⁷⁵. Das Experiment unterscheidet sich dadurch von dem eigenen, daß der $a^1\Pi_g(v = 1)$ - Zustand als erster resonanter Zwischenzustand verwendet wurde. In den von den genannten Autoren gemessenen Spektren fehlt die Q_2 Linie für den Übergang zum $c_3^1\Pi_u(v = 0)$ - Zustand, was sich nicht mit den Auswahlregeln für diesen Übergang verstehen läßt. Um diesen Sachverhalt zu klären, wurde das Experiment wiederholt.

Die Wellenlänge des ersten Lasers wird wiederum auf die Wellenlänge des S_0 -Übergangs zum ersten resonanten Zwischenzustand abgestimmt. Die Bandbreite der Laserimpulse ist mit Hilfe eines Intracavity-Etalons auf $0,04\text{ cm}^{-1}$ eingeengt. Gemessen wird die Zahl der erzeugten Ionen in Abhängigkeit von der Wellenlänge des zweiten Laserstrahls (Bandbreite: $0,2\text{ cm}^{-1}$, Impulsdauer: 10 nsec , Energie: 1 mJ). Die Laserimpulse aus den beiden Farbstofflasern sind um 15 nsec gegeneinander verzögert.

In Bild 5.6 ist das gemessene Zweifarbenionisationsspektrum wiedergegeben. Ähnlich wie im Fall der Ionisation über den $a^1\Pi_g(v = 4)$ -Zustand werden zwei Übergänge beobachtet, die den beiden Rydbergzuständen $c_3^1\Pi_u(v = 0)$ und $c'_4^1\Sigma_u^+(v = 0)$ zugeordnet werden können. Die Rotationsstruktur der Übergänge läßt sich mit Hilfe der in Bild 5.5 gezeigten Herzberg-Diagramme verstehen.

Im Unterschied zu dem von Ebata und Mitarbeitern gemessenen Spektrum taucht in Bild 5.6, wie man von den Paritätsauswahlregeln her erwarten würde, ein Q-Zweig im Übergang zum $c_3^1\Pi_u(v = 0)$ Zustand auf. Die Intensität des Q-Zweiges ist vergleichbar mit der des P- und R-Zweiges (die Hönl-London Faktoren für einen $\Pi - \Pi$ -Übergang mit $J = 2$ betragen 2,7 für den R-Zweig, 0,83 für den Q-Zweig und 1,5 für den P-Zweig⁷⁵). Die von Ebata et. al. gezogene Folgerung einer

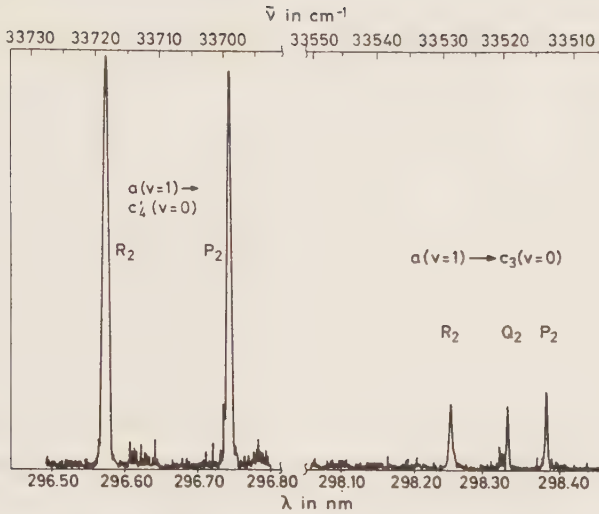
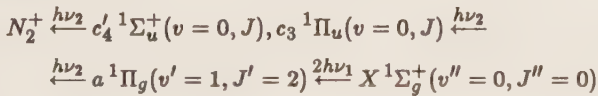


Abb. 5.6: Zweifarbenionisationsspektrum von Stickstoff nach dem Ionisationsschema:



Der erste Laser ist fest auf den S_0 -Übergang zum $a \, {}^1\Pi_g(v=1, J=2)$ Zustand abgestimmt ($E_L = 2 \text{ mJ}$, Linse: $f = 350 \text{ mm}$). Der zweite Laserstrahl wird gegenläufig zur Richtung des ersten Laserstrahls in die Apparatur fokussiert ($E_L = 300 \, \mu\text{J}$). Die Laserimpulse sind etwa 15 nsec gegeneinander verzögert. Die Zuordnung der Linien erfolgt mit den in der Literatur angegebenen Konstanten⁵⁸.

Mischung weiterer Zustände mit dem $c_3 \, {}^1\Pi_u(v=0)$ -Zustand bedarf daher einer Überprüfung. Eine genaue Ursache der Diskrepanz konnte bislang nicht gefunden werden.

Das Ionisationsschema ist für die zustandsselektive Präparation der Ionen nicht geeignet, da diese mit einer so hohen Überschußenergie erzeugt werden, daß außer dem nach dem Franck-Condon-Prinzip erlaubten Schwingungszustand auch höhere Zustände bevölkert werden.

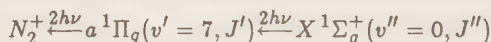
5.2.2. PRÄPARATION VON STICKSTOFFIONEN IM ERSTEN ANGEREGTEN SCHWINGUNGSZUSTAND.

Prinzip der Messung

Das Prinzip der Messung ist grundsätzlich gleich dem am Anfang des Kapitels 5.2.1 (S. 73) erläuterten. Als erster resonanter Zwischenzustand wird nun $a(v = 7)$ bevölkert. Von dort aus erfolgt durch resonanzverstärkte Zweiphotonenabsorption die Ionisation. Das Schema der Anregung ist in Bild 5.7 gezeigt.

1. Einfarbenionisation über den ersten resonanten Zwischenzustand:

In Bild 5.8 ist ein Ionisationsanregungsspektrum für die Einfarbenionisation von Stickstoff (N_2) über den Zustand $a^1\Pi_g(v = 7)$ nach dem Ionisationschema:



gezeigt. Es dient dazu, die Wellenlänge des Laserstrahls auf den S_0 -Übergang zum resonanten Zwischenzustand abzustimmen.

2. Die höheren resonanten Zwischenzustände:

Im Zweifarben-Doppelresonanz-Experiment wird der erste Laser auf die Wellenlänge des S_0 -Übergangs abgestimmt.

Es wird die Anzahl der Ionen in Abhängigkeit von der Wellenlänge des zweiten Laserstrahls gemessen. Dieser wird koaxial zum ersten Laserstrahl in die Apparatur fokussiert. Die Linse ist so positioniert, daß der Fokus für den ersten Strahl im Molekularstrahl liegt. Aufgrund der Dispersion des Brechungsindizes der Linse ist deren Brennweite für die Wellenlänge des zweiten Laserstrahls etwas größer als für die des ersten. Daher ist der zweite Laserstrahl im Ionisationsvolumen leicht defokussiert. Die beiden Laserimpulse sind in diesem Experiment nur geringfügig gegeneinander verzögert. In Bild 5.9 ist das gemessene Zweifarbenspektrum gezeigt. Es werden zwei Übergänge beobachtet, die den beiden Rydbergzuständen $c_3^1\Pi_u(v = 1)$ und

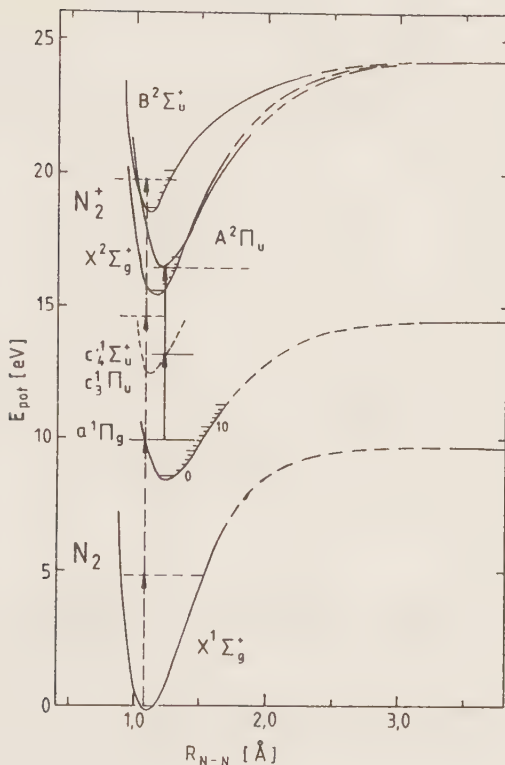


Abb. 5.7: Ausschnitt aus dem Potentialkurvenschema für das Stickstoffmolekül, der das Prinzip des Experimentes zeigt. Eingezeichnet ist die (2+2)-resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation über den $a^1\Pi_g(v=7)$ Zustand (gestrichelt) und die Ionisation über den zweiten resonanten Zwischenzustand (durchgezogen). Deutlich ist zu sehen, daß dabei die Ionen mit geringer Überschußenergie hergestellt werden können.

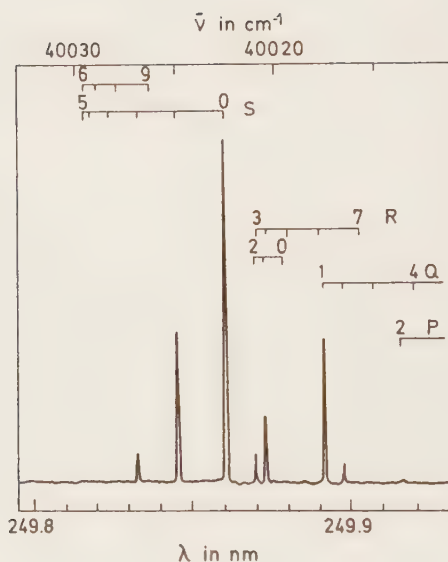
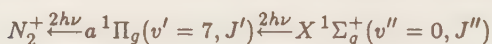


Abb. 5.8: (2+2)-resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation von Stickstoff nach dem Ionisationsschema



Die Energie der Laserimpulse beträgt etwa $200\ \mu\text{J}$ bei einer Impulsdauer von $10\ \text{nsec}$. Eine Plankonvezlinse der Brennweite $f = 200\ \text{mm}$ dient zur Fokussierung der Laserimpulse. Die Linienbreite ist begrenzt durch die Bandbreite der Laserimpulse von etwa $0,04\ \text{cm}^{-1}$. Die Zuordnung der Linien erfolgt nach einer Veröffentlichung von Vanderslice und Mitarbeitern⁷⁴.

$c'_4\ ^1\Sigma_u^+(v = 1)$ zugeordnet werden können. Die auftretenden Rotationslinien lassen sich mit Hilfe der in Bild 5.5 gezeigten Herzberg-Diagramme verstehen.

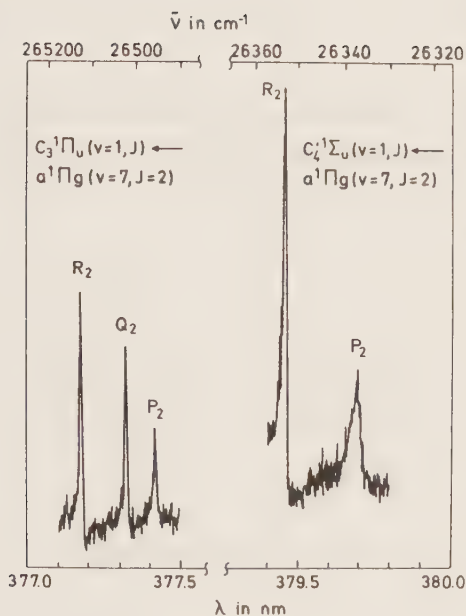
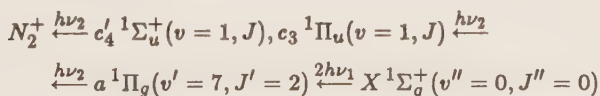


Abb. 5.9: Zweifarbenionisationsspektrum von Stickstoff nach dem Ionisationsschema:



Die Wellenlänge des ersten Lasers ist auf die Wellenlänge des S_0 -Übergangs zum ersten resonanten Zwischenzustand $a {}^1\Pi_g(v=7, J=2)$ abgestimmt ($E_L \approx 200 \mu J$, $\Delta\tilde{\nu} \approx 0,04 \text{ cm}^{-1}$). Der zweite Laserstrahl wird kollinear zum ersten in die Apparatur fokussiert. Die Energie der Laserimpulse beträgt etwa 2 mJ , ihre Bandbreite $0,2 \text{ cm}^{-1}$. Die Laserimpulse sind nicht gegeneinander verzögert. Die Zuordnung der Linien erfolgt mit den in der Literatur angegebenen Konstanten⁵⁸.

5.2.3. ANMERKUNG

In den Zweifarben-Ionisationsanregungsspektren tritt immer ein Untergrund auf, der durch die 4-Photonen-Einfarbenionisation über den ersten resonanten Zwischenzustand verursacht wird. Die über diesen Mechanismus gebildeten Ionen sind hoch angeregt.

Wird die Wellenlänge des zweiten Lasers auf einen zweiten resonanten Zwischenzustand abgestimmt, so erhöht sich das Ionensignal um einen Faktor 3 - 8. Qualitativ entspricht dies der Erwartung, da nun ausgehend vom ersten resonanten Zwischenzustand zwei Anregungswege miteinander konkurrieren:

- a) Eine nichtresonante Zweiphotonenionisation, die Anlaß für das erwähnte Untergrundsignal ist, sowie
- b) Eine im ersten Schritt resonante Zweiphotonenionisation

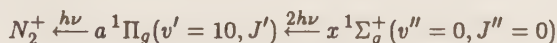
Nach dem im Kapitel 2 Gesagten hat b) eine wesentlich höhere Wahrscheinlichkeit.

5.3. MESSUNG DER ZUSTANDSBESETZUNG DES STICKSTOFFIONS

Im folgenden wird zum ersten Mal über Experimente berichtet, in denen die Besetzung verschiedener Rotationsniveaus in N_2^+ -Ionen gemessen wird, die mit der Methode der resonanzverstärkten Mehrphotonenionisation hergestellt werden.

Prinzip der Messung

Das Prinzip der Messung ist in Bild 5.10 veranschaulicht. Die Stickstoffionen werden durch (2+1)-resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation mit einem Laserimpuls nach folgendem Schema erzeugt (vgl. Kapitel 5.1):



Der Laser wird einmal auf die S_0 - und in einem zweiten Experiment auf die S_1 -Linie des Übergangs zum $a^1\Pi_g$ -Zustand abgestimmt, d. h. es wird das Rotationsniveau $J' = 2$ bzw. $J' = 3$ in diesem Zustand besetzt.

Die Besetzung der ionischen Rotationsniveaus wird mit der Methode der laserinduzierten Fluoreszenz gemessen. Die Stickstoffionen werden über den Übergang:



angeregt. Mit einem Photovervielfacher und einem Photonen-zähler wird das von den angeregten Ionen emittierte Fluoreszenzlicht gemessen. Zur Verringerung des Streulichtuntergrundes wird, wie in Kapitel 4.1 beschrieben, ein Kantenfilter eingesetzt, das Licht bei der Wellenlänge der beiden Laserstrahlen unterdrückt. Folglich kann das Fluoreszenzlicht für den Übergang zum Schwingungsgrundzustand $X^2\Sigma_g^+(v'' = 0, N'')$ nicht nachgewiesen werden.

Nähere Angaben zur Spektroskopie der beiden Übergänge findet man im Anhang.

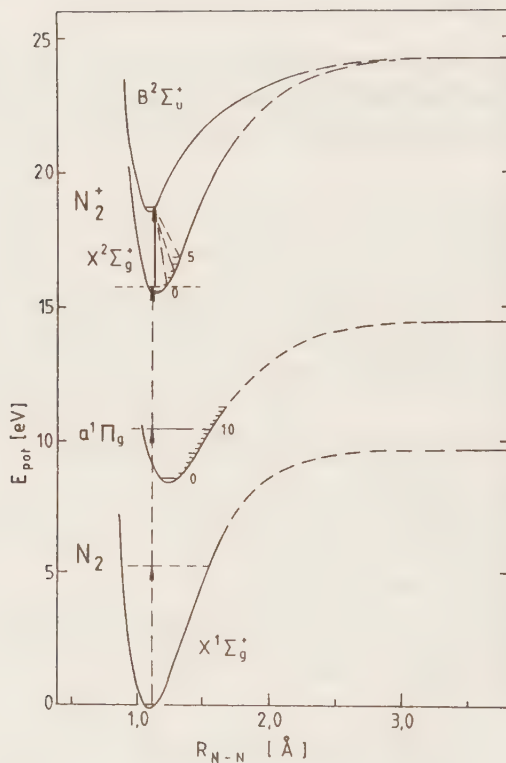


Abb. 5.10: Ausschnitt aus dem Potentialkurvenschema für das Stickstoffmolekül, der das Prinzip der Experimente zeigt. Eingezeichnet ist die $(2+1)$ -resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation über den $a^1\Pi_g(v=10)$ -Zustand (gestrichelt) und der Übergang im Ion, der zur Messung der laserinduzierten Fluoreszenz verwendet wird (durchgezogen: Anregung der Ionen durch den zweiten Laserimpuls, strichpunktiert: Fluoreszenz).

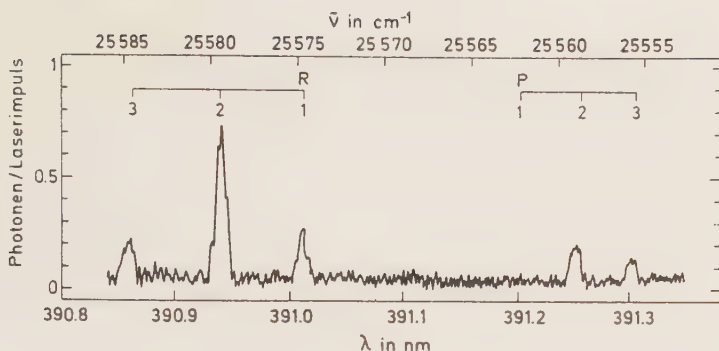


Abb. 5.11: LIF (laserinduzierte Fluoreszenz)-Spektrum von Stickstoffionen, die durch $(2+1)$ -resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation von Stickstoff über den Zustand $a^1\Pi_g(v=10, J=2)$ erzeugt werden. Die Energie der ionisierenden Laserimpulse beträgt etwa 1 mJ (Fokussierung mit $f = 200$ mm-Linse, $\Delta\tilde{\nu}_L \approx 0.2 \text{ cm}^{-1}$). Im rechten Winkel dazu werden die Laserimpulse eingestrahlt, die das Ion zur Fluoreszenz anregen ($E_L \approx 1 \text{ mJ}$, $\Delta\tilde{\nu}_L \approx 0.2 \text{ cm}^{-1}$, Strahldurchmesser $\approx 1 \text{ mm}$). Die Laserimpulse sind um 20 nsec gegeneinander verzögert. Aufgetragen ist das Fluoreszenzsignal gegen die Wellenlänge des zweiten Lasers. Die Zuordnung der Linien erfolgt mit Hilfe einer Veröffentlichung von Gottscho und Mitarbeitern⁷⁹.

LIF-Spektren

Die Fluoreszenzspektren sind in Bild 5.11 und Bild 5.12 gezeigt. Es fällt auf, daß in Bild 5.11 die R_2 bzw. P_2 Rotationslinien die höchste Intensität aufweisen, während in Bild 5.12 die R_3 bzw. P_3 Linien maximal sind.

Aus dem Verhältnis der Intensitäten der Rotationslinien läßt sich, wie im folgenden dargelegt wird, die relative Besetzung der Rotationszustände der Stickstoffionen berechnen. Für eine Auswertung der Spektren wird zunächst eine

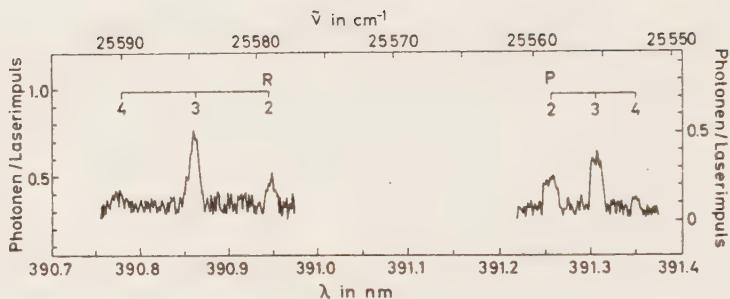


Abb. 5.12: wie Bild 5.11, jedoch zeigt dieses Spektrum das Ergebnis einer Ionisation über den Zustand $a^1\Pi_g(v = 10, J = 3)$.

Abschätzung der Größe des Fehlers bei der Messung der Intensität der Rotationslinien benötigt.

Diskussion der Meßfehler

Bei der Messung der Intensität des Fluoreszenzsignals treten folgende Meßfehler auf:

1. Schwankung in der Zahl der erzeugten Ionen:

Die Zahl der durch resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation erzeugten Stickstoffionen unterliegt Schwankungen von etwa 30 % von Laserimpuls zu Laserimpuls. Diese Zahl entspricht der dreifachen Standardabweichung vom Einzelmesswert. Der mittlere Fehler des Mittelwertes ist gegeben durch:

$$\Delta \bar{x} = \frac{\Delta x}{\sqrt{n}} \quad (5.3.1)$$

wenn über n Laserimpulse gemittelt wird. Im Experiment war $n = 100$. Folglich beträgt der Fehler bei der Messung des Mittelwertes 3 %. Schwankt die Zahl der erzeugten Ionen, dann tut dies auch die Intensität der laserin-

duzierten Fluoreszenz.

2. Fluktuationen in der Energie der Laserimpulse:

Die Energie der Laserimpulse, die die Ionen zur Fluoreszenz anregen, schwankt um etwa 8 % (dreifache Standardabweichung vom Einzelmeßwert). Der mittlere Fehler des Mittelwert beträgt bei einer Mittelung über 100 Laserimpulse etwa 0,8 %. Ist die Intensität der Laserimpulse so hoch, daß, wie im vorliegenden Fall, der Übergang im Ion gesättigt ist, dann wirkt sich die Schwankung der Laserenergie nicht auf das Fluoreszenzsignal aus.

3. Statistische Schwankung der Zahl der registrierten Photonen:

Die Zahl der pro Laserimpuls registrierten Fluoreszenzphotonen I genügt einer Poisson-Verteilung mit dem Mittelwert $\bar{I}$ und der Standardabweichung $\sqrt{\bar{I}}$ ⁸⁰. Wird diese Messung n -mal wiederholt, ergibt sich die Standardabweichung des Mittelwertes zu⁸¹:

$$\Delta \bar{I} = \frac{\sqrt{\bar{I}}}{\sqrt{n}}$$

Dabei hat man zu beachten, daß ein Untergrundsignal $\bar{I}_U$ auftritt, das hauptsächlich durch Streulicht verursacht wird (das Rauschen des Photovervielfachers ist wegen der kurzen Meßzeit von 150 nsec pro Laserimpuls vernachlässigbar). Das eigentliche Meßsignal $\bar{I}_S$ ergibt sich daher aus der Differenz von Gesamtsignal $\bar{I}_G$ und Untergrundsignal $\bar{I}_U$:

$$\bar{I}_S = \bar{I}_G - \bar{I}_U$$

Den Fehler $\Delta \bar{I}_S$ erhält man mit Hilfe der Formeln für die Fehlerfortpflanzung⁸².

Es zeigt sich, daß im Experiment der durch die Photonenstatistik verursachte Fehler dominiert.

In Tab. 5 und 6 sind die Linienstärken $\bar{I}_S$ (in Photonen/Laserimpuls) der Rotationslinien in den beiden LIF-Spektren zusammen mit dem Meßfehler aufgeführt. Zur Ergänzung ist deren Linienbreite angegeben.

Ratengleichungsmodell zur Berechnung der Besetzungszahlen

Tab. 5 (und Tab. 6): Linienstärken der Rotationslinien im LIF-Spektrum der Abb. 5.3 (Abb. 5.4) in Photonen pro Laserimpuls. Im Experiment wird über 100 Laserimpulse gemittelt. $\bar{I}_S = \bar{I}_G - \bar{I}_U$ ist das Signal, $\bar{I}_G$ ist das Gesamtsignal, $\bar{I}_U$ der Untergrund und $\Delta \bar{I}_S$ der Meßfehler.

N"	R-Zweig			P-Zweig		
	I_S in <u>Photonen</u> <u>Impuls</u>	ΔI_S in <u>Photonen</u> <u>Impuls</u>	$\Delta \tilde{\nu}$ in cm^{-1}	I_S in <u>Photonen</u> <u>Impuls</u>	ΔI_S in <u>Photonen</u> <u>Impuls</u>	$\Delta \tilde{\nu}$ in cm^{-1}
1	0,22	0,056	0,6	-	-	-
2	0,68	0,089	0,7	0,155	0,050	0,6
3	0,18	0,052	0,7	0,085	0,043	0,7

Tab. 6:

N"	R-Zweig			P-Zweig		
	I_S in <u>Photonen</u> <u>Impuls</u>	ΔI_S in <u>Photonen</u> <u>Impuls</u>	$\Delta \tilde{\nu}$ in cm^{-1}	I_S in <u>Photonen</u> <u>Impuls</u>	ΔI_S in <u>Photonen</u> <u>Impuls</u>	$\Delta \tilde{\nu}$ in cm^{-1}
2	0,17	0,093	0,7	0,2	0,055	1,1
3	0,41	0,105	0,9	0,325	0,065	0,8
4	0,13	0,086	1,0	0,075	0,042	0,7

Aus dem Verhältnis der Intensitäten der Rotationslinien lassen sich mit Hilfe eines einfachen Ratengleichungsmodells die relativen Besetzungen der Rotationsniveaus berechnen. Für die Aufstellung der Gleichungen sind zwei charakteristische Zeiten wichtig:

1. Die Strahlungslebensdauer des angeregten $B^2\Sigma_g^+(v=0)$ -Zustandes. Sie beträgt $62,5 \text{ nsec}^{58}$.
2. Die Zeitdauer der Laserimpulse, die die Ionen zur Fluoreszenz anregen, die in der Größenordnung von 10 nsec liegt.

Während der Anregung der Ionen durch den Laserimpuls gibt daher nur ein geringer Teil der angeregten Ionen die Energie in Form spontaner Emission ab. Man

kann folglich die Anregung der Stickstoffionen näherungsweise durch ein Zweiniveausystem beschreiben⁸³. Die Änderung der Besetzung des angeregten Zustandes im Ion ist durch folgende Differentialgleichung gegeben:

$$\frac{dn_2}{dt} = n_1 \rho B_{12} - n_2 (A_{21} + B_{21} \rho) \quad (5.3.2)$$

ρ ist die Strahlungsdichte der Laserimpulse, B_{12} , A_{21} , B_{21} sind die Einstein-Koeffizienten für Absorption, spontane und stimulierte Emission. B_{12} und B_{21} sind verknüpft durch die Beziehung:

$$B_{21} g_2 = B_{12} g_1 \quad (5.3.3)$$

g_1 , g_2 sind die Entartungen der am Übergang beteiligten Energieniveaus. Weiter wird angenommen, daß $n_1 + n_2 = n_0$ konstant ist und $n_2(t = 0) = 0$. Die Strahlungsdichte ρ (in J/m^3) und die Intensität I_L der Laserimpulse (in W/m^2) hängen wie folgt voneinander ab⁵²:

$$I(t) = c \cdot \rho(t) \quad (5.3.4)$$

Die Differentialgleichung kann unter Verwendung eines Ausdrucks für das zeitliche Verhalten der Strahlungsdichte $\rho(t)$ numerisch gelöst werden. Eine Näherungslösung erhält man, wenn man für diese funktionale Abhängigkeit einen rechteckförmigen Verlauf der Strahlungsdichte mit $\rho(t) = \rho_0$ während der Zeitdauer τ_L der Laserimpulse annimmt. Es ergibt sich folgende Lösung:

$$n_2(t) = n_0 \rho_0 B_{12} \frac{1 - e^{-(A_{21} + \rho_0(B_{12} + B_{21}))t}}{A_{21} + \rho_0(B_{12} + B_{21})} \quad (5.3.5)$$

Wie in Abschnitt 4.4 beschrieben, wird die laserinduzierte Fluoreszenz erst etwa 30 nsec nach Ende des Laserimpulses gemessen (über eine Zeitdauer von etwa 150 nsec). Die Zahl der registrierten Fluoreszenzphotonen $\bar{I}_S$ ist daher proportional zur Besetzungsdichte n_2 der Ionen im angeregten Zustand nach dem Ende des LIF-Laserimpulses⁸⁴:

$$\bar{I}_S = \eta \frac{\Omega}{4\pi} n_2 V \sum_f A_{if} \quad (5.3.6)$$

A_{if} ist die Übergangsrate für spontane Emission in die Endzustände, Ω ist der beobachtete Raumwinkel und V das beobachtete Volumen. η ist eine Konstante,

in die unter anderem die Quantenausbeute des Photovervielfachers und die Verluste in der Abbildungsoptik eingehen. Der genaue Wert von η ist schwierig zu bestimmen. Für die Berechnung der relativen Besetzungen der Rotationszustände im Ion wird er aber nicht benötigt. Wichtig ist lediglich, daß er nicht von der Rotationsquantenzahl der Ausgangszustände abhängt.

Für geringe Laserintensitäten ergibt sich näherungsweise:

$$\bar{I}_S \propto n_0 B_{12} \quad (5.3.7)$$

Ist der Übergang dagegen gesättigt, folgt:

$$\bar{I}_S \propto n_0 \frac{B_{12}}{B_{12} + B_{21}} = n_0 \frac{g_2}{g_2 + g_1} \quad (5.3.8)$$

Zur Berechnung der relativen Besetzung der Rotationsniveaus wird dies angenommen, was aufgrund der großen Linienbreite der Übergänge gerechtfertigt erscheint (vgl. Tab. 5 und 6). Die Linienbreite liegt beim 3 - 5-fachen der Bandbreite der Laserimpulse ($\Delta \tilde{\nu}_L \approx 2 \text{ cm}^{-1}$). Die Spindoublettaufspaltungen (vgl. Anhang A.1.3) und die Linienbreiten der Rotationslinien im $B^2\Sigma_u^+(v=0) \leftarrow X^2\Sigma_g^+(v=0)$ -Übergang des N_2^+ -Ions wurden von Coe und Mitarbeitern⁸⁵ unter Bedingungen gemessen, die mit den hier vorliegenden vergleichbar sind. Die Autoren geben Linienbreiten von etwa $0,3 \text{ cm}^{-1}$ an und im Bereich der Quantenzahlen $N'' = 1, \dots, 4$ eine maximale Spindoublettaufspaltung von $0,1 \text{ cm}^{-1}$.

Die im Experiment beobachtete Linienverbreiterung ist nicht durch eine Stoßverbreiterung verursacht. Von Zare und Mitarbeitern⁸⁶ wurde die Stoßrate von Stickstoffmolekülen in einem Überschalldüsenstrahl abgeschätzt. Für die im Experiment auftretenden Bedingungen ($x/d \approx 20$, $p_0 = 1 \text{ atm}$) ergibt sich eine Stoßrate von $3000 \frac{1}{\text{sec}}$. In der Zeit zwischen der Erzeugung der Ionen und dem Ende des LIF-Laserimpulses ($\approx 40 \text{ nsec}$) finden daher etwa $1,2 \cdot 10^{-4}$ Stöße statt. Diese Werte stellen eine obere Grenze dar. Verwendet man in der Rechnung statt des tatsächlichen den effektiven Düsendurchmesser (vgl. Kapitel 4.2), dann ergibt sich mit $d_{\text{eff}} \approx d/5$ eine Stoßrate von $100 \frac{1}{\text{sec}}$, entsprechend $4 \cdot 10^{-6}$ Stößen in 40 nsec .

Aufgrund der Sättigung des Übergangs ist die Intensität des Fluoreszenzlichtes proportional zu

$$\bar{I}_S \propto n_0 \frac{g_2}{g_2 + g_1} \quad (5.3.9)$$

Tab. 7: Verhältnis $g_2/(g_2 + g_1)$ für verschiedene Rotationslinien im P- und R-Zweig des Übergangs $B \leftarrow X$ im Stickstoffion.

N''	Verhältnis $g_2/(g_2 + g_1)$		$I_{S,R}/I_{S,P}$
	P-Zweig	R-Zweig	
0	-	0,857	-
1	0,143	0,625	4,37
2	0,375	0,583	1,55
3	0,417	0,563	1,35
4	0,448	0,550	1,26

Bei der Berechnung des Verhältnisses $g_2/(g_2 + g_1)$ sind die Entartungen durch die nicht aufgelöste Spindoublettstruktur und durch den Kernspin zu berücksichtigen⁸³. Es ergibt sich:

1. Für den P-Zweig:

(a) $N'' = 1$ (keine Spindoublettaufspaltung im $B^2\Sigma_u^+$ -Zustand):

$$\frac{g_2}{g_2 + g_1} = \frac{2N'' - 1}{6N'' + 1} \approx 0,1429 \quad (5.3.10)$$

(b) $N'' > 1$ (Doublettaufspaltung in beiden Zuständen):

$$\frac{g_2}{g_2 + g_1} = \frac{2N'' - 1}{4N''} \quad (5.3.11)$$

2. Für den R-Zweig:

(a) $N'' = 0$ (keine Spindoublettaufspaltung im $X^2\Sigma_g^+$ -Zustand):

$$\frac{g_2}{g_2 + g_1} = \frac{4N'' + 6}{6N'' + 7} \approx 0,8571 \quad (5.3.12)$$

(b) $N'' > 0$ (Doublettaufspaltung in beiden Zuständen):

$$\frac{g_2}{g_2 + g_1} = \frac{2N'' + 3}{4N'' + 4} \quad (5.3.13)$$

Die Werte des Verhältnisses $g_2/(g_2 + g_1)$ sind für verschiedene Rotationslinien im P- und R-Zweig des Übergangs in Tab. 7 aufgeführt.

Mit der Beziehung (5.3.9) läßt sich damit die relative Besetzung der ionischen Rotationsniveaus aus den gemessenen Linienstärken berechnen. Die Proportionalitätskonstante wird so gewählt, daß die Summe der Besetzungen der beobachteten Rotationsniveaus auf eins normiert ist. Zu beachten ist, daß zumindest in Bild 5.1i das Intensitätsverhältnis der Rotationslinien im R- und P-Zweig bei gleicher Quantenzahl N'' nicht bei dem nach Gleichung (5.3.9) erwarteten Wert liegt. Das liegt daran, daß während der sehr langen Meßzeit die Energie der Laserimpulse, die die Moleküle ionisieren, um etwa 30 % abnahm.

Besetzung der Rotationsniveaus im Ion

Die Verzweigungsverhältnisse für die Besetzung der Rotationsniveaus der Stickstoffionen, die sich aus der Rechnung ergeben, sind in Bild 5.13 gezeigt. Bei der Interpretation hat man folgendes zu beachten:

1. Der resonante Zwischenzustand bei der resonanzverstärkten Mehrphotonenionisation ist ein $^1\Pi_g$ -Zustand. Der Gesamtdrehimpuls $\vec{J}$ ergibt sich in diesem Fall, wie im Anhang beschrieben, durch eine Kopplung der Projektion des Elektronenbahndrehimpulses auf die Kernverbindungsachse (Λ) und des Drehimpulses für die Rotation des Kerngerüstes $\vec{O}$. Daher gilt für die Drehimpulsquantenzahl J :

$$J = \Lambda, \Lambda + 1, \Lambda + 2, \dots$$

2. Der elektronische Zustand im Ion ist ein $^2\Sigma$ -Zustand. Der Gesamtspin dieses Zustands beträgt $S = \frac{1}{2}$. Der Gesamtdrehimpuls $\vec{J}$ ergibt sich in diesem Fall durch eine Kopplung des Elektronenspins mit dem Drehimpuls $\vec{O} = \vec{N}$ ($\vec{N}$ ist der Gesamtdrehimpuls abzüglich des Spins) für die Rotation des Kerngerüstes (vgl. Anhang A.1.3) und es gilt:

$$J = N + S, N + S - 1, \dots, |N - S|$$

Da $S = \frac{1}{2}$ sind die Rotationsniveaus zu einem Doublett aufgespalten. Dieses Spindoublett kann aber wegen der zu großen Bandbreite der Laseremission

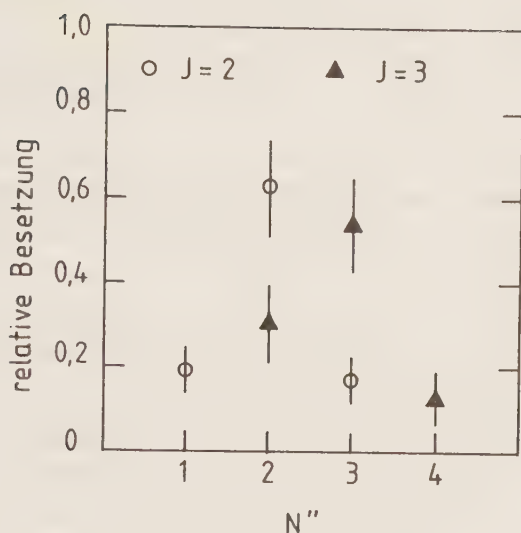


Abb. 5.13: Relative Besetzung der Rotationsniveaus im Stickstoffion nach der resonanzverstärkten Mehrphotonenionisation. Als resonante Zwischenzustände dienen die Zustände $a^1\Pi_g(v = 10, J = 2)$ bzw. $a^1\Pi_g(v = 10, J = 3)$. Die relativen Besetzungen wurden mit Hilfe der Intensitäten der Rotationslinien in den beiden LIF-Spektren (Bild 5.11 bzw. 5.12) berechnet.

im Experiment nicht aufgelöst werden. Es wird deshalb durch die Quantenzahl N charakterisiert.

Das Ergebnis der Experimente ist:

1. Der $a^1\Pi_g(v = 10, J = 2)$ -Zustand als resonanter Zwischenzustand:

In diesem Fall betragen die Verzweigungsverhältnisse:

$$(N'' = 1) : (N'' = 2) : (N'' = 3) = 0,19 : 0,63 : 0,18$$

2. Der $a^1\Pi_g(v = 10, J = 3)$ -Zustand als resonanter Zwischenzustand:

Nun betragen die Verzweigungsverhältnisse:

$$(N'' = 2) : (N'' = 3) : (N'' = 4) = 0,31 : 0,55 : 0,14$$

(die genannten Verzweigungsverhältnisse ergeben sich aus den gewichteten Mittelwerten derjenigen, die man mit Hilfe der Intensitäten der Linien im R- bzw. im P-Zweig erhält). Dieses Ergebnis stimmt mit der Erfahrung überein, daß bei der Ionisation ausgehend vom resonanten Zwischenzustand die Rotationsquantenzahl näherungsweise erhalten bleibt. Die Überschußenergie nimmt das emittierte Photoelektron in Form kinetischer Energie mit²⁵. Eine Besetzung ionischer Rotationsniveaus durch Stöße ist wegen deren geringer Zahl in der Zeit zwischen Erzeugung und Messung der Zustandsbesetzung unwahrscheinlich (siehe oben).

Eine wesentliche Verbesserung in der Statistik der Messung durch eine Mittelung über eine noch größere Zahl von Laserimpulsen war wegen der ohnehin schon langen Meßzeit von 2 – 3 Stunden nicht möglich. Weitere Rotationslinien erhoben sich nicht aus dem Untergrund.

6. Ausblick

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente hatten zwei Ziele:

1. Die Messung der Besetzung rovibronischer Energieniveaus im Stickstoffion, erzeugt durch resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation in einem kalten Neutralstrahl.
2. Zu demonstrieren, daß sich ein neuartiges Zweifarben-Doppelresonanz-Ionisationsschema zur Präparation von Ionen für ein Experiment zur zustandsselektiven Untersuchung von Ionen-Molekülreaktionen eignet.

Die Zustandsbesetzung verschiedener Rotationsniveaus wurde erstmals mit der Methode der laserinduzierten Fluoreszenz bei einer Auflösung von $0,2\text{ cm}^{-1}$ unter stoßfreien Bedingungen in einem Überschallmolekularstrahl gemessen. Das Ergebnis der Messungen ist, daß sich bei der resonanzverstärkten Mehrphotonenionisation Stickstoffionen in wenigen Rotationszuständen erzeugen lassen. Vorzugsweise erfolgt die Besetzung des ionischen Rotationsniveaus mit derselben Quantenzahl wie der des resonanten Zwischenzustandes. Ein solches Verzweigungsverhältnis wird auch von der „Low angular momentum transfer propensity rule“ vorausgesagt. Ein vergleichbares Experiment wurde bislang nur für das CO-Molekül durchgeführt.

Die Methode der laserinduzierten Fluoreszenz bietet ein sehr großes Auflösungsvermögen, das die Besetzung der ionischen Rotationsniveaus sichtbar macht. Die Messung der Besetzung verschiedener Schwingungsniveaus ist allerdings mit einem großen Zeitaufwand verbunden. Kommt es dabei nicht auf die Auflösung einzelner Rotationslinien an, ist hierfür die Methode der Photoelektronenspektroskopie wegen der geringeren Meßzeit besser geeignet. Ein Photoelektronenspektrometer wird zur Zeit aufgebaut, es stand jedoch für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente noch nicht zur Verfügung.

Die Experimente zur Zweifarben-Doppelresonanzionisation von Stickstoffmolekülen haben gezeigt, daß sich dieses Schema zur Präparation von Stickstoffionen in ausgewählten Schwingungszuständen des elektronischen Grundzustandes

für ein Experiment zur zustandsselektiven Messung der Reaktionsrate einer Ionen-Molekülreaktion eignet. Dabei hat man allerdings zu beachten, daß sich ein Untergrundsignal ergibt, das durch die resonanzverstärkte Einfarbenionisation über den ersten resonanten Zwischenzustand verursacht wird. Das Signal/Untergrund-Verhältnis liegt in der Größenordnung von 5 - 10.

Anhang A.

A.1. ZUR SPEKTROSKOPIE DES STICKSTOFFMOLEKÜLS UND SEINES IONS

Zum besseren Verständnis der in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente werden einige Daten zur Spektroskopie des Stickstoffmoleküls benötigt.

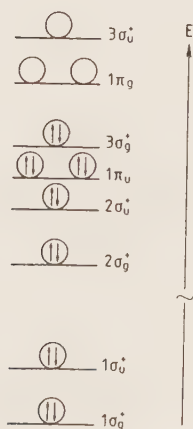


Abb. A.1: Energieniveaus der Molekülorbitale für das homonukleare Stickstoffmolekül; nach Engelke⁸⁷.

In Bild A.1 ist eine schematische Darstellung der Energieniveaus der Molekülorbitale des homonuklearen Stickstoffmoleküls gezeigt⁸⁷.

N_2 hat 14 Elektronen, daher sind die Molekülorbitale bis zum $3\sigma_g^+$ -Niveau einschließlich gefüllt. Der niedrigste angeregte Zustand entsteht durch Anregung eines Elektrons im $3\sigma_g^+$ -Orbital in das (antibindende) $1\pi_g$ -Orbital. Der $1\pi_g - 1\sigma_g^+$ Übergang wird sowohl in Absorption wie in Emission beobachtet. Er ist für Ein-

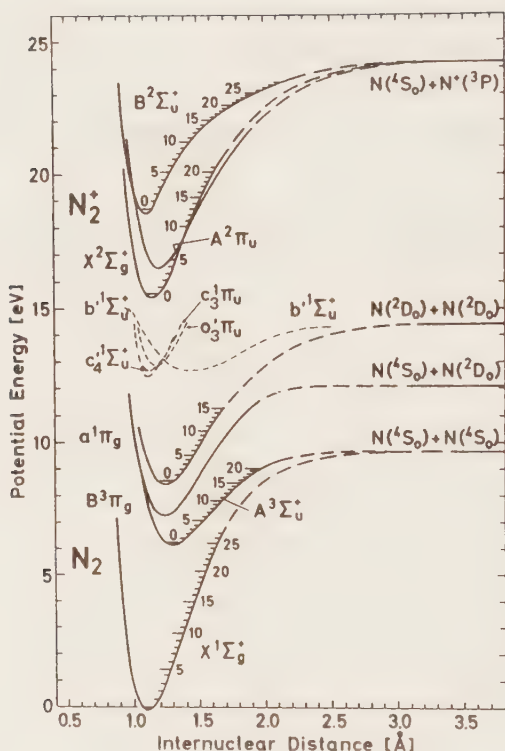


Abb. A.2: Ausschnitt aus dem Potentialkurvenschema für das Stickstoffmolekül; nach Lofthus und Krupenie⁵⁸.

photonenübergänge bahnverboten und spinerlaubt. Für Zweiphotonenübergänge ist er jedoch auch bahnerlaubt.

Die Konfigurationen der für die Experimente wichtigen elektronischen Zustände des Stickstoffmoleküls und seines Ions sind in Tab. 8 aufgeführt⁴¹.

Ein Ausschnitt aus dem Potentialkurvenschema, der die für das Experiment

Tab. 8: Konfiguration einiger elektronischer Zustände im Stickstoffmolekül N_2 und seines Ions N_2^+ ; nach Pratt, Dehmer und Dehmer⁴¹.

Zustand	Konfiguration
$N_2 \quad X^1\Sigma_g^+$	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2 \quad (1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2$
$a^1\Pi_g$	$(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^1(1\pi_g)^1$
$c_3^1\Pi_u$	$(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^1 3p \pi_u$
$c'_4^1\Sigma_u^+$	$(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^1 4p \sigma_u$
$N_2^+ \quad X^2\Sigma_g^+$	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2 \quad (1\pi_u)^4(3\sigma_g)^1$
$A^2\Pi_u$	$(1\pi_u)^3(3\sigma_g)^2$
$B^2\Sigma_u^+$	$(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^1$ $(1\pi_u)^3(3\sigma_g)^1(1\pi_g)^1$

bedeutsamen Potentialkurven des Stickstoffmoleküls und seines Ions zeigt, ist in Bild A.2 wiedergegeben. Er ist einem umfassenden Übersichtsartikel von Lofthus und Krupenie entnommen⁵⁸. Eine Reihe von Daten findet man auch in dem Buch von Herzberg⁸⁸.

Im folgenden möchte ich auf die für das Experiment wichtigen Übergänge genauer eingehen.

A.1.1. DER ZWEIFHOTONENÜBERGANG $N_2 \ a^1\Pi_g(v') \leftarrow X^1\Sigma_g^+(v'' = 0)$

Rotationstermwerte für die Zustände $N_2 \ X^1\Sigma_g^+, a^1\Pi_g$

Bei den Zuständen $X^1\Sigma_g^+$ und $a^1\Pi_g$ handelt es sich um Singulettzustände. Bei der Berechnung der Rotationstermwerte dieser Zustände hat man die Kopplung der Teildrehimpulse $\vec{L}, \vec{S}, \vec{O}$ von Elektronenbahn, Elektronenspin und der Rotation des Kerngerüsts zu berücksichtigen.

a) Der $X^1\Sigma_g^+$ - Zustand:

Bei Σ - Zuständen ($\Lambda = 0$, keine Spin-Bahn-Kopplung) ist nach Hellwege⁸⁹ der Hundsche Kopplungsfall b) streng realisiert. Da sowohl $\Lambda = 0$ als auch $S = 0$ ist, entspricht der Gesamtdrehimpuls $\vec{J}$ dem Drehimpuls $\vec{O}$ für die Rotation des Kerngerüsts. Die Rotationstermwerte berechnen sich zu⁷⁸:

$$F(v, J) = B_v \cdot J \cdot (J + 1) - D_v \cdot J^2 \cdot (J + 1)^2 \quad (A.1)$$

Die Summe aus Elektronen-, Schwingungs- und Rotationsenergie beträgt (bis auf kubische Glieder):

$$\begin{aligned} T &= T^{el} + G(v) + F(v, J) \\ &= T^{el} + \omega_e \cdot \left(v + \frac{1}{2}\right) - x_e \cdot \omega_e \cdot \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \\ &\quad + B_v \cdot J \cdot (J + 1) - D_v \cdot J^2 \cdot (J + 1)^2 \end{aligned} \quad (A.2)$$

b) Der $a^1\Pi_g$ - Zustand:

Nach Herzberg⁷⁸ ist im Fall von Singulettzuständen eine Unterscheidung der Hundschen Kopplungsfälle a) und b) ohne Bedeutung. Es wird angenommen, daß die Wechselwirkung zwischen der Rotation des Kerngerüsts und der Bewegung der Elektronen sehr schwach ist. Die Bewegung der Elektronen ist dagegen stark an die Kernverbindungsachse gekoppelt. Selbst wenn das Kerngerüst des Moleküls rotiert, ist die Projektion des Elektronenbahndrehimpulses (Λ) auf die Kernverbindungsachse eine gute Quantenzahl. Die Rotationstermwerte lassen sich mit Hilfe des Modells des symmetrischen Kreisel berechnen⁷⁸:

$$F(v, J) = B_v \cdot J \cdot (J + 1) + (A - B_v) \cdot \Lambda^2 - D_v \cdot J^2 \cdot (J + 1)^2 + \dots \quad (A.3)$$

Die Summe aus Elektronen-, Schwingungs- und Rotationsenergie beträgt (bis auf kubische Glieder):

$$\begin{aligned} T &= T^{el} + G(v) + F(v, J) \\ &= T^{el} + \omega_e \cdot \left(v + \frac{1}{2}\right) - x_e \cdot \omega_e \cdot \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \\ &\quad + B_v \cdot J \cdot (J + 1) + (A - B_v) \cdot \Lambda^2 - D_v \cdot J^2 \cdot (J + 1)^2 \end{aligned} \quad (A.4)$$

Die Drehimpulsquantenzahl J kann nicht kleiner als Λ sein:

$$J = \Lambda, \Lambda + 1, \Lambda + 2, \dots$$

Da im vorliegenden Fall $\Lambda = 1$ ist, gilt $J \geq 1$. Daher tauchen in den im Rahmen der vorliegenden Arbeit gemessenen Ionisationsanregungsspektren die Q_0 -, P_1 -, und O_2 -Linien im $a^1\Pi_g \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ - Übergang (siehe unten) nicht auf.

Aufgrund einer schwachen Kopplung zwischen der Rotation des Kerngerüsts und der Bewegung der Elektronen kann im Fall des $a^1\Pi_g$ -Zustands eine Λ -Verdopplung auftreten, die jedoch in den in der Literatur beschriebenen Experimenten nicht aufgelöst werden konnte. Es wird aber eine obere Grenze für die durch sie verursachte Aufspaltung der Rotationslinien im $a^1\Pi_g \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ - Übergang angegeben. Sie liegt für Quantenzahlen von $J < 20$ unter $0,04 \text{ cm}^{-1}$ ⁷⁴.

Die Rotationsstruktur des Übergangs $N_2 \ a^1\Pi_g(v', J') \leftarrow X^1\Sigma_g^+(v'', J'')$

Mit Hilfe der oben angegebenen Termwerte für die beteiligten Zustände erhält man die Werte der Energien der Spektrallinien dieses Übergangs:

$$\begin{aligned}\tilde{\nu} &= T' - T'' = T'^{el} - T''^{el} + G'(v') - G''(v'') + F'(v', J') - F''(v'', J'') \\ &= \Delta T^{el} + \Delta G + \Delta F\end{aligned}$$

mit:

$$\begin{aligned}\Delta T^{el} &= \nu_{el} = T'^{el} - T''^{el} \\ \Delta G &= \nu_v = G'(v') - G''(v'') \\ \Delta F &= \nu_r = F'(v', J') - F''(v'', J'')\end{aligned}$$

Die Größe $\nu_0 = \nu_{el} + \nu_v$ ist eine Konstante für den jeweiligen Vibrationsübergang. Die Größe ν_r hängt vom Wert der Rotationsquantenzahl im oberen und unteren Zustand ab. Alle erlaubten Übergänge für einen festen Wert von ν_0 bilden eine einzelne Bande.

In dem Ausdruck für $F'(v', J')$:

$$F'(v', J') = B_{v'} \cdot J' \cdot (J' + 1) + (A - B_{v'}) \cdot \Lambda^2 - D_{v'} \cdot J'^2 \cdot (J' + 1)^2$$

ist ein Term enthalten, der proportional zu Λ^2 ist. Er hängt nicht von der Rotationsquantenzahl J' im oberen Zustand ab. Nach Herzberg⁷⁸ kann man ihn daher

bei der Berechnung der Energien der erlaubten Rotationsübergänge innerhalb einer Schwingungsbande mit der Konstanten ν_0 zu einer Konstanten ν'_0 zusammenfassen.

In Emissionsspektren für diesen Übergang wurde eine schwache Prädissoziation der Zustände oberhalb des $a^1\Pi_g(v = 6, J = 12)$ -Zustandes beobachtet⁹⁰. Vanderslice und Mitarbeiter⁷⁴ konnten jedoch in den von ihnen gemessenen Absorptionsspektren weder eine Linienverbreiterung, noch eine -verschiebung, noch auffällige Intensitätsänderungen feststellen. Daraus zogen sie den Schluß, daß die Prädissoziation schwach ist (der Übergang $a^1\Pi_g \leftarrow X^1\Sigma_g^+$ ist für elektrische Dipolstrahlung bahnverboten; daher hat der a -Zustand eine Lebensdauer von etwa $100\mu\text{sec}$).

Intensitäten des Zweiphotonenübergangs $N_2\ a^1\Pi_g(v', J') \leftarrow X^1\Sigma_g^+(v'', J'')$

Die relativen Intensitäten der einzelnen rovibronischen Linien dieses Übergangs lassen sich mit der folgenden Beziehung berechnen⁶⁷:

$$I_{calc} = \xi \cdot g(J'') \cdot A(J'') \cdot e^{-\frac{E_{rot}}{kT}} \quad (A.5)$$

ξ ist ein Faktor, der unabhängig vom spezifischen Rotationsübergang ist (er enthält unter anderem den Franck-Condon-Faktor und das elektronische Übergangsmoment), $e^{-E_{rot}/kT}$ ist der Boltzmannfaktor für die Besetzung der Rotationsterme im Anfangszustand (der Faktor $2J'' + 1$, der die Entartung der Energieniveaus im Ausgangszustand berücksichtigt, ist in $A(J'')$ enthalten), $A(J'')$ gibt die Liniestärke des Zweiphotonenübergangs in den $a^1\Pi_g(v')$ -Zustand an. Bei der Berechnung von $A(J'')$ wurde die $(2J + 1)$ -fache Entartung der am Übergang beteiligten Niveaus berücksichtigt. $g(J'')$ ist das statistische Gewicht aufgrund des Kernspins. Der Kernspin von ^{14}N beträgt 1. Daher besitzt $g(J'')$ den Wert 3 für ungerade und 6 für gerade Werte von J'' .

Formeln für die verallgemeinerten Hönl-London-Faktoren $A(J'')$ für Zweiphotonenübergänge bei homonuklearen zweiatomigen Molekülen, bei denen sich der elektronische Bahndrehimpuls Ω um eins ändert, wurden von Bray und Hochstrasser⁹¹ bzw. von Kummel et. al.⁹² angegeben. Man findet sie in Tab. 9. Die

Tab. 9: Verallgemeinerte Hönl-London-Faktoren für die Zweiphotonenabsorption in homonuklearen zweiatomigen Molekülen. Dabei wurde angenommen, daß sich der Drehimpuls beim Übergang um 1 ändert: $\langle \Omega \pm 1 | \leftarrow \langle \Omega |$. Außerdem wurde angenommen, daß das einfallende Licht linear polarisiert ist. M ist ein Faktor, der die Terme enthält, die für alle Rotationslinien gleich sind ⁶⁷.

Zweig	$A(J'')$
$O - \text{Zweig} \quad (\Delta J = -2)$	$M \frac{J''(J''-2)}{15(2J''-1)}$
$P - \text{Zweig} \quad (\Delta J = -1)$	$M \frac{(J''+1)}{30}$
$Q - \text{Zweig} \quad (\Delta J = 0)$	$M \frac{2J''+1}{10(2J''-1)(2J''+3)}$
$R - \text{Zweig} \quad (\Delta J = +1)$	$M \frac{J''}{30}$
$S - \text{Zweig} \quad (\Delta J = +2)$	$M \frac{(J''+1)(J''+3)}{15(2J''+3)}$

Linienstärken $A(J'')$ des Zweiphotonenübergangs sind ein Produkt zweier Terme. Deren einer, hier M genannt, beschreibt den elektronischen Anteil der Übergangswahrscheinlichkeit. Er ist für alle Rotationslinien gleich. Der zweite Term hängt dagegen von der Quantenzahl J'' im Ausgangszustand ab.

A.1.2. DIE RYDBERGZUSTÄNDE $c_3\ ^1\Pi_u$ UND $c'_4\ ^1\Sigma_u^+$

Im Wellenlängenbereich unter 100 nm werden viele dipolerlaubte Absorptionsbanden im Spektrum des Stickstoffmoleküls beobachtet⁹³. Das Spektrum in diesem Wellenlängenbereich ist äußerst komplex mit vielen irregulären Schwingungsprogressionen von $^1\Sigma_u^+ - ^1\Sigma_g^+$ - und $^1\Pi_u - ^1\Sigma_g^+$ -Banden. Es wurde zuerst von Carroll und Collins⁹⁴, Dressler⁹⁵ und Lefebvre-Brion⁹⁶ analysiert. Fünf Schwingungsprogressionen wurden von diesen Autoren den $b(v)\ ^1\Pi_u$ - und $b'(v)\ ^1\Sigma_u^+$ -Valenzzuständen und den $c_n(v)\ ^1\Pi_u$ -, $o_n(v)\ ^1\Pi_u$ - und $c'_n\ ^1\Sigma_u^+$ -Rydbergzuständen zugeordnet (n ist die Hauptquantenzahl des Rydberg-Elektrons, v ist die Schwingungsquantenzahl, die einem gegebenen Energieniveau zugeordnet werden kann).

Es hat sich gezeigt, daß im Spektrum eine Art Doublett-Struktur beobachtet wird. Sie kommt dadurch zustande, daß sich die Energie eines $c'_n(v)\ ^1\Sigma_u^+$ -Rydberg-Zustandes nur wenig von der Energie des $c_{n-1}(v)\ ^1\Pi_u$ -Zustandes (bei gleichem n) unterscheidet⁹⁷. Da diese beiden Rydbergserien dadurch zustande kommen, daß ein Elektron in ein $np\sigma_u$ -Molekülorbital ($c'_n\ ^1\Sigma_u^+$) beziehungsweise in ein $np\pi_u$ -Molekülorbital ($c_n\ ^1\Pi_u$) angeregt wird, sagt man, daß die Rydbergzustände c'_n und c_{n-1} einen Rydberg p-Komplex bilden.

In den Zweifarbenionisations-Spektren, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gemessen wurden (vgl. Abschnitt 5.2), sieht man beispielsweise den $c_3 - c'_4$ -Komplex.

Im Spektrum der Übergänge zu den fünf genannten Zuständen gibt es eine Vielzahl ausgeprägter Störungen in der Rotations- und Schwingungsstruktur. Darunter versteht man in diesem Zusammenhang, daß die Intensität beziehungsweise die Wellenlänge einzelner Rotationslinien von dem von der Theorie erwarteten Wert abweicht. Weicht dagegen die Wellenlänge einer ganzen Schwingungsbande vom erwarteten Wert ab, spricht man von einer Schwingungsstörung.

Die Störung in der Rotations- und Schwingungsstruktur erklärt man sich so, daß sich die Energien zweier Niveaus von näherungsweise gleicher Energie, die zu verschiedenen elektronischen Zuständen gleicher Symmetrie gehören, verschieben. Die Verschiebung erfolgt in Richtung einer Vergrößerung des Energieunterschieds der beiden Energieniveaus. Auswahlregeln für die an einer Störung beteiligten

Zustände werden von Herzberg angegeben⁷⁸.

Die Störungen in der Rotations- und Schwingungsstruktur der Übergänge zu den Rydbergzuständen c_n und c'_n werden durch eine sogenannte homogene Wechselwirkung⁷⁸ zwischen den $^1\Sigma_u^+$ -Zuständen (b' und c'_n) einerseits und den $^1\Pi_u$ -Zuständen (b , c_n und o_n) andererseits verursacht. Eine quantitative Behandlung der Störungen ist aufwendig und würde den Rahmen der vorliegenden Arbeit übersteigen. Man findet sie beispielsweise in einer Veröffentlichung von Stahel und Mitarbeitern⁹⁸.

Molekülkonstanten für die Rydberg-Zustände findet man in dem Übersichtsartikel von Lofthus und Krupenie⁵⁸, in einem Buch von Herzberg⁷⁸ und in der Arbeit von Stahel⁹⁸. Die Position der Rotationslinien für den $c'_4\ ^1\Sigma_u^+(v' = 1 - 4) \leftarrow X\ ^1\Sigma_g^+(v'' = 0)$ -Übergang kann man einer Veröffentlichung von Yoshino und Mitarbeitern⁹⁹ entnehmen. Die des $c'_4\ ^1\Sigma_u^+(v = 0) \leftarrow X\ ^1\Sigma_g^+(v'' = 0)$ -Übergangs wurden ebenfalls von Yoshino et. al. veröffentlicht¹⁰⁰.

A.1.3. DAS ERSTE NEGATIVE SYSTEM DES STICKSTOFFIONS $N_2^+ B^2\Sigma_u^+(v') \leftarrow X^2\Sigma_g^+(v'')$

Rotationstermwerte für die Zustände $N_2^+ X^2\Sigma_g^+$, $B^2\Sigma_u^+$

Bei Σ -Zuständen (Projektion des Elektronenbahndrehimpulses auf die Kernverbindungsachse $\Lambda = 0$) ist der Hundsche Kopplungsfall b) (schwache Spin-Bahn Kopplung) streng realisiert.

In diesem Fall koppeln zuerst die Projektion des elektronischen Bahndrehimpulses auf die Kernverbindungsachse (Λ) und der Drehimpuls für die Rotation des Kerngerüsts $\vec{O}$ zu einer Resultierenden $\vec{N}$ (Gesamtdrehimpuls abzüglich des Spins). Ist wie im vorliegenden Fall $\Lambda = 0$, dann stimmt der Gesamtdrehimpuls abzüglich des Spins $\vec{N}$ mit dem Drehimpuls für die Rotation des Kerngerüsts überein und steht senkrecht auf der Kernverbindungsachse. Die Quantenzahl N

kann folgende Werte annehmen⁷⁸:

$$N = 0, 1, 2, \dots$$

Der Gesamtdrehimpuls $\vec{J}$ ergibt sich durch Kopplung des Drehimpulses $\vec{N}$ mit dem Gesamtspin $\vec{S}$ der Elektronen. Für die Quantenzahl J ergeben sich die Werte⁷⁸:

$$J = N + S, N + S - 1, \dots, |N - S|$$

Folglich besteht für $N > S$ jedes Energieniveau mit einem gegebenen Wert von N aus $2S + 1$ Komponenten (Spinmultipllett). Die Zahl der Komponenten entspricht der Multiplizität des Zustandes.

Die Rotationstermwerte der beiden $^2\Sigma$ Zustände (Doublets) im Stickstoffion sind gegeben durch⁷⁸:

$$F_1(N) = B_v N(N+1) - D_v N^2(N+1)^2 + \frac{1}{2}\gamma N \quad \text{für } J = N + \frac{1}{2}$$

$$F_2(N) = B_v N(N+1) - D_v N^2(N+1)^2 - \frac{1}{2}\gamma(N+1) \quad \text{für } J = N - \frac{1}{2}$$

B_v ist die Rotationskonstante, D_v ist die Dehnungskonstante, v ist die Schwingungskonstante und γ ist die Spin-Rotationskonstante. Da es sich um Σ -Zustände handelt, tritt keine Δ -Verdopplung auf.

Rotationsstruktur des $N_2^+ \quad B^2\Sigma_u^+(v') \leftarrow X^2\Sigma_g^+(v'')$ - Übergangs

Aufgrund der Auswahlregeln für elektrische Dipolübergänge in homonuklearen zweiatomigen Molekülen⁷⁸:

1. $\Delta J = 0, \pm 1$ (verboten ist jedoch $J = 0 \rightarrow J = 0$)
2. Symmetrische Terme kombinieren nur mit symmetrischen Termen, antisymmetrische nur mit antisymmetrischen:

$$s \leftrightarrow s, \quad a \leftrightarrow a, \quad s \nleftrightarrow a$$

3. Positive Terme kombinieren nur mit negativen

$$+ \leftrightarrow -, \quad + \nleftrightarrow +, \quad - \nleftrightarrow -$$

4. Gerade elektronische Zustände kombinieren nur mit ungeraden

$$g \leftrightarrow u, \quad g \not\leftrightarrow g, \quad u \not\leftrightarrow u$$

$$5. \Delta K = \pm 1$$

erhält man sechs Rotationszweige⁷⁸:

$$R_1(N'') = F_1'(N'' + 1) - F_1''(N'')$$

$$R_2(N'') = F_2'(N'' + 1) - F_2''(N'')$$

$$P_1(N'') = F_1'(N'' - 1) - F_1''(N'')$$

$$P_2(N'') = F_2'(N'' - 1) - F_2''(N'')$$

$${}^R Q_{21}(N'') = F_2'(N'' + 1) - F_1''(N'')$$

$${}^P Q_{12}(N'') = F_1'(N'' - 1) - F_2''(N'')$$

Die Komponente mit $J = N + \frac{1}{2}$ trägt den Index 1, die Komponente mit $J = N - \frac{1}{2}$ trägt den Index 2.

Die Doublettaufspaltung der Rotationslinien ist gegeben durch⁷⁸:

$$\Delta \tilde{\nu}_P(N'') = P_1(N'') - P_2(N'') = (\gamma' - \gamma'')N'' - (\gamma' + \gamma'')/2$$

$$\Delta \tilde{\nu}_R(N'') = R_1(N'') - R_2(N'') = (\gamma' - \gamma'')N'' + (3\gamma' - \gamma'')/2$$

Die Aufspaltung wächst demnach linear mit N'' und ist von den Spin-Rotationskonstanten des oberen (γ') und des unteren (γ'') Zustandes abhängig. Werte für die Doublettaufspaltungen $\Delta \tilde{\nu}_P(N'')$ und $\Delta \tilde{\nu}_R(N'')$ findet man in einer Veröffentlichung von Coe und Mitarbeitern⁸⁵. Für Qantenzahlen bis $N'' = 4$ liegen sie im Bereich zwischen $0,045 \text{ cm}^{-1}$ ($\Delta \tilde{\nu}_P(N'' = 2)$) und $0,105 \text{ cm}^{-1}$ ($\Delta \tilde{\nu}_R(N'' = 4)$). Die Doublettaufspaltung des Übergangs ist folglich klein verglichen mit dem Abstand benachbarter Rotationslinien. Sie konnten in den im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimenten (vgl. Abschnitt 5.1) zur Messung der laserinduzierten Fluoreszenz am Stickstoffion nicht aufgelöst werden, da die Bandbreite des verwendeten Farbstofflasers bei etwa $0,2 \text{ cm}^{-1}$ lag. Die Doublettaufspaltung kann allerdings eine (scheinbare) Vergrößerung der Linienbreite zur Folge haben.

Bei einer Auflösung von $0,2 \text{ cm}^{-1}$ hat der ${}^2\Sigma - {}^2\Sigma$ - Übergang dieselbe Rotationsstruktur wie ein ${}^1\Sigma - {}^1\Sigma$ -Übergang⁷⁸. Statt der Gesamtdrehimpulsquantenzahl J verwendet man aber die Qantenzahl N für den Gesamtdrehimpuls abzüglich des Spins zur Charakterisierung der Rotationslinien.

Die Wellenlängen der Rotationslinien in einer Reihe von Schwingungsbanden des $B^2\Sigma_u^+ \leftarrow X^2\Sigma_g^+$ - Übergangs im Stickstoffion findet man in einer Publikation von Dick und Mitarbeitern¹⁰¹. Es hat sich gezeigt, daß der $B^2\Sigma_u^+$ -Zustand durch den $A^2\Pi_u$ -Zustand gestört ist. Rotationskonstanten für die an dem Übergang beteiligten Zustände findet man in einer Veröffentlichung von Gottscho und Mitarbeitern⁷⁹.

A.2. RECHNUNGEN MIT DEM IONENOPTIKPROGRAMM SIMION

Mit Hilfe des Ionenoptikprogramms SIMION der Firma EG&G wurden die Spannungen optimiert, die an die Elektroden der Ionenquelle und den Mittelring der ersten Einzellinse gelegt werden. Sowohl die Ionenquelle als auch die Einzellinse sind Bestandteile der in Kapitel 4.1 beschriebenen Ionenstrahlapparatur. Die Trajektorien der Ionen werden in diesem Programm folgendermaßen ermittelt:

1. Berechnung des Potentials Φ :

Bei vernachlässigbarer Raumladung muß das Potential Φ im freien Raum der Laplace-Gleichung genügen

$$\Delta\Phi = \frac{\rho}{\epsilon_0} \approx 0 \quad (A.6)$$

ρ ist die Ladungsdichte, die als vernachlässigbar klein betrachtet wird.

Die Werte des Potentials auf den Oberflächen der Metallelektroden sind durch die angelegten Spannungen gegeben. Das Problem stellt eine Randwertaufgabe dar, die im Programm numerisch durch eine finite Element-Methode gelöst wird. Man erhält den Wert des Potentials an vorgegebenen Gitterpunkten.

2. Berechnung der elektrischen Feldstärke $\vec{E}$ und der auf ein Ion ausgeübten Kraft.

Aus dem Potential wird numerisch die elektrische Feldstärke

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\Phi \quad (A.7)$$

am momentanen Ort des Ions berechnet und damit die auf das Ion an diesem Ort durch das Feld ausgeübte Kraft:

$$\vec{F} = q \cdot \vec{E} \quad (A.8)$$

3. Die berechneten Kräfte werden dazu benutzt, die momentane Beschleunigung des Ions zu berechnen. Daraus ergeben sich Position und Geschwindigkeit des Ions zum nächsten Zeitschritt durch numerische Integration.

Im Programm gibt es keinen Algorithmus, mit dem sich die Güte des ionenoptischen Systems in Form einer Zahl bewerten läßt. Es kann deshalb die Werte der angelegten Spannungen nicht optimieren. Man gibt daher einen Satz von Werten für die Potentiale auf den Elektroden vor und berechnet die Trajektorien. Die Potentiale auf den Elektroden werden so lange variiert, bis sich Trajektorien ergeben, die ionenoptisch sinnvoll erscheinen.

LITERATURVERZEICHNIS

1. A. Dalgarno, in: G. H. F. Diercksen, W. F. Huebner, P. W. Langhoff (Herausg.), *Molecular Astrophysics*, S. 3, Dordrecht: D. Reidel, 1985
2. W. W. Duley, D. A. Williams, *Interstellar Chemistry*, London: Academic Press, 1984
3. D. A. Mendis, H. L. F. Houppis, M. L. Marconi, *Fundam. Cosmic Phys.* **10** (1985) 1
4. M. Singh, J. P. Chaturvedi, *Astrophysics and Space Science* **135** (1987) 1
5. D. Smith, *Phil. Trans. R. Soc. London* **A324** (1988) 257
6. K. W. Ogilvie, M. A. Coplan, P. Bochsler, J. Geiss, *Science* **232** (1986) 374
7. H. Balsiger, H. Fechtig, J. Geiss, *Spektrum der Wissenschaft*, Heft 10, (1987) 40
8. V. G. Anicich, W. T. Huntress, *Astrophys. J. Suppl.* **62** (1986) 553
9. D. Smith, N. G. Adams, in M. T. Bowers (Herausg.), *Gas Phase Ion Chemistry, Vol. 1*, S. 2, New York: Academic Press, 1979
10. B. R. Rowe, G. Dupeyrat, J. B. Marquette, D. Smith, N. G. Adams, E. E. Ferguson, *J. Chem. Phys.* **80** (1984) 241
11. M. Durup-Ferguson, H. Böhrringer, D. W. Fahey, F. C. Fehsenfeld, E. E. Ferguson, *J. Chem. Phys.* **81** (1984) 2657
12. W. Wagner-Redeker, P. R. Kemper, M. T. Bowers, K. R. Jennings, *J. Chem. Phys.* **80** (1984) 3606
13. P. R. Kemper, M. T. Bowers, D. C. Parent, G. Mauclaire, R. Derai, R. Marx, *J. Chem. Phys.* **79** (1983) 160
14. W. A. Chupka, M. E. Russell, K. Refaey, *J. Chem. Phys.* **48** (1968) 1518

15. P. M. Dehmer, W. A. Chupka, J. Chem. Phys. **65** (1976) 2243
16. S. L. Anderson, F. A. Houle, D. Gerlich, Y. T. Lee, J. Chem. Phys. **75** (1981) 2153
17. T. Turner, O. Dutuit, Y. T. Lee, J. Chem Phys. **81** (1984) 3475
18. C.-L. Liao, C.-X. Liao, C. Y. Ng, J. Chem. Phys. **81** (1984) 5672
19. T. Baer, in: M. T. Bowers (Herausg.), *Gas Phase Ion Chemistry, Vol. 1*, S. 153, New York: Academic Press, 1979
20. T. R. Govers, P. M. Guyon, T. Baer, K. Cole, H. Fröhlich, M. Lavollée, Chem. Phys. **87** (1984) 373
21. K. Tanaka, I. Koyano, J. Chem. Phys. **69** (1978) 3422
22. I. Koyano, K. Tanaka, J. Chem. Phys. **72** (1980) 4858
23. I. Koyano, K. Tanaka, T. Kato, in: D. C. Lorents, W. E. Meyerhof, J. R. Peterson (Herausg.), *Electronic and Atomic Collisions*, S. 529, Amsterdam: North-Holland, 1986
24. R. J. S. Morrison, W. E. Conaway, T. Ebata, R. N. Zare, J. Chem. Phys. **84** (1986) 5527
25. L. F. Dimauro, T. A. Miller, Chem. Phys. Lett. **138** (1987) 175
26. K. Müller-Dethlefs, M. Sander, E. W. Schlag, Chem. Phys. Lett. **112** (1984) 291
27. S. Leach, in: G. H. F. Dierksen, W. F. Huebner, P. W. Langhoff (Herausg.), *Molecular Astrophysics*, S. 353, Dordrecht: D. Reidel, 1985
28. Y. Itikawa, M. Hayashi, A. Ichimura, K. Onda, K. Sakimoto, K. Takayanagi, M. Nakamura, H. Nishimura, T. Takayanagi, *Cross Sections for Collisions of Electrons and Photons with Nitrogen Molecules*, Institute of Space and Astronautical Science, Tokyo, Research Note 291, 1985

29. T. Nagata, A. Nakajima, T. Kondow, K. Kuchitsu, J. Chem. Phys. **87** (1987) 6507
30. H. Hotop, in: N. Oda, K. Takayanagi (Herausg.), *Electronic and Atomic Collisions*, S. 271, Amsterdam: North Holland, 1980
31. J. L. Dehmer, D. Dill, A. C. Parr, in: S. P. McGlynn, G. L. Findley, R. H. Huebner (Herausg.), *Photophysics and Photochemistry in the Vacuum Ultraviolet*, S. 341, Dordrecht: D. Reidel, 1985
32. J. Berkowitz, *Photoabsorption, Photoionization and Photoelectron Spectroscopy*, New York: Academic Press, 1979
33. S. N. Dixit, V. McKoy, J. Chem. Phys. **82** (1985) 3546
34. J. W. Rabalais, *Principles of Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*, New York: J. Wiley, 1977
35. J. H. D. Eland, *Photoelectron Spectroscopy*, London: Butterworths, 1974
36. N. Knöpfel, T. Olbricht, A. Schweig, in: B. Schröder, J. Rudolph (Herausg.), *Physikalische Methoden in der Chemie*, S. 205, Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1985
37. D. H. Parker, in: D. S. Kligler (Herausg.), *Ultrasensitive Laser Spectroscopy*, S. 234, New York: Academic Press, 1983
38. G. Mainfray, C. Manus, in: S. L. Chin, P. Lambropoulos (Herausg.), *"Normal" Multiphoton Ionization of Atoms*, S. 7, Toronto: Academic Press, 1984
39. J. Morellec, D. Normand, G. Petite, in: S. D. Bates, S. Bederson (Herausg.), *Atomic and Molecular Physics, Vol. 18*, S. 97, New York: Academic Press, 1982
40. P. Zoller, Phys. Bl. **42** (1986) 147
41. S. T. Pratt, P. M. Dehmer, J. L. Dehmer, J. Chem. Phys. **81** (1984) 3444

42. S. Fredin, D. Gauyacq, M. Horani, Ch. Jungen, G. Lefevre, F. Masnou-Seeuws, *Molec. Phys.* **60** (1987) 825
43. S. N. Dixit, V. McKoy, *Chem. Phys. Lett.* **128** (1986) 49
44. R. J. Warmack, J. A. D. Stockdale, R. N. Compton, *Int. J. Mass Spectr. Ion Phys.* **27** (1978) 239
45. M. G. White, R. A. Rosenberg, G. Gabor, E. D. Poliakoff, G. Thornton, S. H. Southworth, D. A. Shirley, *Rev. Sci. Instrum.* **50** (1979) 1268
46. S. L. Anderson, L. Goodman, K. Krogh-Jespersen, A. G. Ozkabak, R. N. Zare, Ch.-fa Zheng, *J. Chem. Phys.* **82** (1985) 5329
47. S. R. Long, J. T. Meek, J. P. Reilly, *J. Chem. Phys.* **79** (1983) 3206
48. P. Kruit, F. H. Read, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **16** (1983) 313
49. W. Habenicht, Private Mitteilung, 1988
50. J. L. Kinsey, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **28** (1977) 349
51. R. Altkorn, R. N. Zare, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **35**, (1984) 265
52. U. Hefter, K. Bergmann in G. Scoles (Herausg.), *Atomic and Molecular Beam Methods*, Oxford: Oxford University Press, im Druck
53. M. Wutz, H. Adam, W. Walcher, *Theorie und Praxis der Vakuumtechnik*, Braunschweig: Vieweg, 2. Aufl. 1982
54. J. A. Paisner, R. W. Solarz, in: L. J. Radziemski, R. W. Solarz, J. A. Paisner (Herausg.), *Laser Spectroscopy and Its Applications*, S. 175, New York: Marcel Dekker, 1987
55. E. Harting, F. H. Read, *Electrostatic Lenses*, Amsterdam: Elsevier, 1967
56. W. Eckstein, H. Verbeek, *Stigmatisch fokussierende homogene magnetische Sektorfelder*, Max-Planck-Institut für Plasmaphysik, Laborbericht IPP 9/1 (1972)

57. H. Wollnik, *Optics of Charged Particles*, Orlando: Academic Press, 1987
58. A. Lofthus, P. H. Krupenie, J. Phys. Chem. Ref. Data **6** (1977) 113
59. D. R. Miller, in: G. Scoles (Herausg.) *Atomic and Molecular Beam Methods*, Oxford: Oxford university press, im Druck
60. W. Demtröder, H.-J. Foth, Phys. Bl. **43** (1987) 7
61. D. H. Levy, Spektr. d. Wiss., Heft 4, (1984), 74
62. J. P. Toennies, K. Winkelmann, J. Chem. Phys. **66** (1977) 3965
63. J. B. Cross, J. J. Valentini, Rev. Sci. Instrum. **53** (1982) 38
64. K. L. Saenger, J. B. Fenn, J. Chem. Phys. **79** (1983) 6043
65. Nach den Unterlagen der Firma Lasertechnics für das gepulste Ventil
LPV
66. P. Andresen, M. Faubel, D. Haeusler, G. Kraft, H.-W. Luelf, J. G. Skofronick, Rev. Sci. Instrum. **56** (1985) 2038
67. A. E. Bruno, U. Schubert, H. J. Neusser, E. W. Schlag, Chem. Phys. Lett. **131** (1986) 31
68. R. Wallenstein, Private Mitteilung, 1987
69. L. A. Westling, M. G. Raymer, J. J. Snyder, J. Opt. Soc. Am. **1** (1984) 150
70. F. J. Duarte, R. W. Conrad, Appl. Opt. **26** (1987) 2567
71. E. Hecht, A. Zajac, *Optics*, Reading: Addison-Wesley, 1. Aufl. 1974
72. D. S. King, R. R. Cavanagh, Opt. Lett. **8** (1983) 18
73. T. A. Cool, Appl. Opt. **23** (1984) 1559
74. J. T. Vanderslice, S. G. Tilford, P. G. Wilkinson, Astrophys. J. **141** (1965) 395

75. T. Ebata, A. Fujii, M. Ito, J. Phys. Chem. **91** (1987) 3125
76. Y. Marioka, T. Akahori, T. Hayaishi, T. Namioka, T. Sasaki, M. Nakamura, J. Phys. B: At. Mol. Phys. **19** (1986) 1075
77. S. T. Pratt, P. M. Dehmer, J. L. Dehmer, J. Chem. Phys. **79** (1983) 3234
78. G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Spectra of Diatomic Molecules*, New York: Van Nostrand Reinhold, 2. Aufl. 1950
79. R. A. Gottscho, R. W. Field, K. A. Dick, W. Benesch, J. Molec. Spectrosc. **74** (1979) 435
80. P. R. Bevington, *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, New York: McGraw-Hill, 1969
81. H.-J. Kunze, *Physikalische Meßmethoden*, Stuttgart: Teubner, 1986
82. H. Kuchling, *Taschenbuch der Physik*, Thun: Harri Deutsch, 5. Aufl. 1984
83. W. H. Fisher, T. Carrington, S. V. Filseth, C. M. Sadowski, C. H. Dugan, Chem. Phys. **82** (1983) 443
84. U. Meier, J. Bittner, K. Kohse-Höinghaus, *Laser und Optoelektronik*, Heft 2 (1987) 135
85. D. Coe, F. Robben, L. Talbot, J. Opt. Soc. Am. **70** (1980) 1238
86. D. M. Lubman, C. T. Rettner, R. N. Zare, J. Phys. Chem. **86** (1982) 1129
87. F. Engelke, *Aufbau der Moleküle*, Stuttgart: Teubner, 1985
88. K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules*, New York: Van Nostrand Reinhold, 1979

89. K. H. Hellwege, *Einführung in die Physik der Molekeln*, Berlin: Springer, 1974
90. A. E. Douglas, G. Herzberg, Can. J. Phys. **29** (1951) 294
91. R. G. Bray, R. M. Hochstrasser, Molec. Phys. **31** (1976) 1199
92. A. C. Kummel, G. O. Sitz, R. N. Zare, J. Chem. Phys. **85** (1986) 6874
93. P. Gürtler, V. Saile, E. E. Koch, Chem. Phys. Lett. **48** (1977) 245
94. P. K. Carroll, C. P. Collins, Can. J. Phys. **47** (1969) 563
95. K. Dressler, Can. J. Phys. **47** (1969) 547
96. H. Lefebvre-Brion, Can. J. Phys. **47** (1969) 541
97. J. W. C. Johns, in: R. F. Barrow, D. A. Long, D. J. Millen (Herausg.), *Molecular Spectroscopy 2*, S. 513, London: The Chemical Society, 1974
98. D. Stahel, M. Leoni, K. Dressler, J. Chem. Phys. **79** (1983) 2541
99. K. Yoshino, D. E. Freeman, Y. Tanaka, J. Molec. Spectrosc. **76** (1979) 153
100. K. Yoshino, Y. Tanaka, J. Molec. Spectrosc. **66** (1977) 219
101. K. A. Dick, W. Benesch, H. M. Crosswhite, S. G. Tilford, R. A. Gottscho, R. W. Field, J. Molec. Spectrosc. **69** (1978) 95

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zum Zustandekommen dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Prof. Dr. K. L. Kompa für die Möglichkeit, dieses interessante Thema am Max-Planck-Institut für Quantenoptik bearbeiten zu können, die großzügige Förderung der Arbeit sowie für sein stetes Interesse an deren Fortgang;

Herrn Dr. D. Proch für die gute Zusammenarbeit, die in zahlreichen klärenden Diskussionen und tatkräftiger Unterstützung bei den Experimenten zum Ausdruck kam;

Herrn Dr. E. S. McGinley (Coherent Inc.) für viele hilfreiche Diskussionen und die Zusammenarbeit beim Aufbau des Datenerfassungssystems sowie bei den Messungen zur resonanzverstärkten Mehrphotonenionisation;

Herrn Prof. Dr. G. Sha (Dalian Institute of Chemical Physics) für die hervorragende Zusammenarbeit und eine Vielzahl wertvoller Diskussionen;

Herrn Dr. T. Trickl für die anfängliche Mitarbeit bei den Messungen zur resonanzverstärkten Mehrphotonenionisation;

Herrn H. Bauer für die sachkundige und engagierte technische Unterstützung;

Frau J. Pfister für die schnelle und exakte Anfertigung der Zeichnungen;

und nicht zuletzt allen Mitgliedern des Instituts, die in verschiedenster Weise Anteil am Gelingen dieser Arbeit hatten.

Lebenslauf

Stefan Opitz

Geboren am: 30. April 1955
in: Heidenheim/Brenz

Schulen: 1962 - 1966 Grundschule Oberkochen
1966 - 1975 Gymnasium Oberkochen - Abitur

Wehrdienst: 1975 - 1976

Studium: Technische Universität München:
1976 - 1977: Fachrichtung Elektrotechnik
1977 - 1984: Fachrichtung Physik - Diplom
Ludwig-Maximilians-Universität München:
seit SS 1985: Promotionsstudium (Physik)

seit Dez. 1984: am Max-Planck-Institut für Quantenoptik
in der Abteilung Laserchemie, die von
Prof. Dr. K. L. Kompa geleitet wird.

